

Neue Einsichten in die Hydroaluminierung

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
Der Naturwissenschaften
(Dr. rar. Nat.)

Dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Madhat Matar
aus
Tira/Israel

Marburg/Lahn 2004

Erster Gutachter:	Prof. Dr. W. Uhl
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. W. Petz
Tag der mündlichen Prüfung:	27. September 2004

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	6
II	Herstellung von Aluminiumalkiniden	9
II.1	Einleitung	9
II.2	Umsetzung von Phenylacetylen mit Dimethyl- und Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid	12
II.2.1	Diskussion der Kristallstrukturen von 6 und 7	13
II.3	Umsetzung von [(Ethinyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^7 -cycloheptatrienyl)]vanadium mit Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid	17
II.3.1	Diskussion der Kristallstruktur von 8	18
II.4	Umsetzung von Aluminiumtribromid mit 3,3-Dimethyl-1-butinyllithium im Verhältnis 1:1	21
II.4.1	Diskussion der Kristallstruktur von 9	22
II.5	Umsetzung von Lithium-Phenylethinid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid in <i>n</i> -Hexan und mit Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium in Diethylether	25
II.5.1	Diskussion der Kristallstruktur von 10	27
II.6	Umsetzung von (3,3-dimethyl-1-butinyl)aluminiumdibromid 9 mit Bis(trimethylsilyl)methylolithium im Verhältnis 1 : 1	31
II.6.1	Diskussion der Kristallstruktur von 12	32
III	Reaktionen von Nitrilen und Isonitrilen mit Diorganylaluminiumhydriden	34
III.1	Einleitung	34
III.2	Umsetzung von Benzonitril mit Diethyl- 2 und Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3	36
III.2.1	Diskussion der Kristallstrukturen von 13 und 14	39
III.3	Umsetzung von Trichlorcarbonitril mit Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3	42
III.3.1	Diskussion der Kristallstruktur von 15	43
III.4	Umsetzung von Benzonitril mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid in den Verhältnissen von 1 : 1 und 1 : 2	45

III.4.1	Diskussion der Kristallstruktur von 16	46
III.5	Umsetzung von <i>tert</i> -Butylisonitril mit Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3	49
III.5.1	Diskussion der Kristallstruktur von 17	50
III.6	Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Di(<i>tert</i> -butyl)- 3 und Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid 4	52
III.6.1	Diskussion der Kristallstruktur von 18	54
IV	Hydroaluminierungsreaktionen an Mono- und Polyalkinylbenzolen	57
IV.1	Einleitung	57
IV.2	Umsetzung von (Trimethylsilyl)ethinylbenzol mit dem Alan-Amin-Adukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ 5 im Verhältnis von 3 : 1	60
IV.3	Umsetzung von Trimethylsilylethinylbenzol mit Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3	61
IV.4	Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol mit dem Alan-Amin-Adukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ 5 im Verhältnis von 3 : 1	62
IV.5	Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol mit dem Alan-Amin-Adukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ 5 im Verhältnis von 2 : 1	64
IV.6	Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol mit dem Hydrid $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{AlH}$ 3	65
IV.6.1	Diskussion der Kristallstrukturen von 19 und 20	66
IV.7	Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol mit Dimethylaluminiumhydrid 1	69
IV.7.1	Diskussion der Kristallstruktur von 21	71
IV.8	Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol mit Bis[bis-(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid 4 .	73
IV.9	Umsetzung von 1,4-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol mit dem Aluminiumhydrid 4 im Verhältnis von 1 : 2.	74
IV.9.1	Diskussion der Kristallstrukturen von 22 und 23	75
IV.10	Umsetzung von 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol (Trialkin) mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid 4 in den Verhältnissen von 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3	78
IV.10.1	Diskussion der Kristallstruktur von 24	81

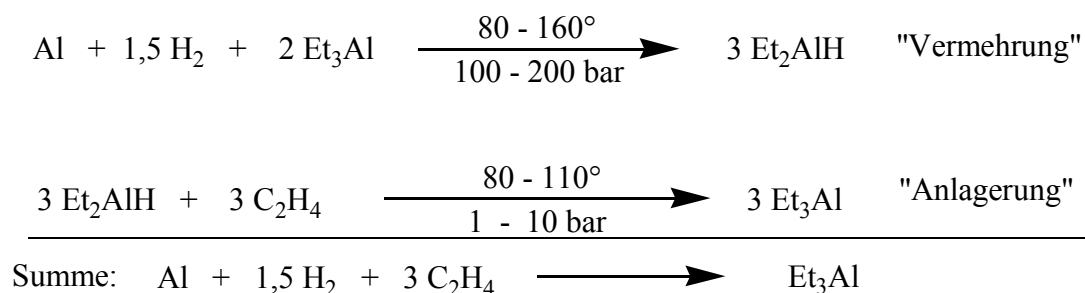
IV.11	Umsetzung von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (Octadiin) mit Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3 im Verhältnis von 1 : 1 und 1 : 2	84
IV.11.1	Diskussion der Kristallstruktur von 25	85
IV.12	Umsetzung von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid 3 mit 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol	88
IV.12.1	Diskussion der Kristallstrukturen von 26 und 27	91
V	Zusammenfassung	96
VI.	Synthese der Ausgangsverbindungen	100
	Verfahren und Geräte	100
VI.1	Aluminiumtribromid	101
VI.2	Dimethylaluminiumchlorid bzw. -bromid	101
VI.3	Diethylaluminiumchlorid	101
VI.4	Dimethylaluminiumhydrid	102
VI.5	Diethylaluminiumhydrid	102
VI.6	Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumhydrid	103
VI.7	Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumbromid	104
VI.8	Bis(trimethylsilyl)methylolithium	104
VI.9	Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]alan	105
VI.10	Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid	105
VI.11	3,3-Dimethyl-1-butin	106
VI.12	(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol	106
VI.13	(Trimethylsilyl)lethinylbenzol	107
VI.14	1,4-Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol	107
VI.15.	1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol	108
VII	Experimenteller Teil	110
VII.1	Synthese von Tri(<i>tert</i> -butyl)alan	110
VII.2	Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid 4	110

VII.2.1	Bis[(trimethylsilyl)methyl]aluminiumdihydrid-Amin-Addukt	110
VII.3	Synthese von Dimethyl(phenylethynyl)aluminium 6	111
VII.4	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)(phenylethynyl)aluminium 7	112
VII.5	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl){[(ethynyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^7 -cycloheptatrienyl)]vanadium}aluminium 8	112
VII.6.	Synthese von (3,3-dimethyl-1-butynyl)aluminiumdibromid 9	113
VII.7	Synthese von Bis[(trimethylsilyl)methyl]-(3,3dimethyl-1-butynyl)aluminiumbromid 12	114
VII.8	Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis-(phenylacetylenid)-aluminium-Lithium 10	114
VII.9	Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis-(phenylacetylenyl)-aluminium-Lithium-Diethylether-Addukt 11	115
VII.10	Synthese von Diethyl-(phenylimin)aluminium 13	116
VII.11	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)(phenylimin)aluminium 14	117
VII.12	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)(trichlormethylimin)aluminium 15	118
VII.13	Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl](phenylimin)-aluminium-Benzonitril-Addukt 16	118
VII.14	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)(<i>tert</i> -butyl- <i>iso</i> -imin)aluminium 17	119
VII.15	Synthese von Di(<i>tert</i> -butyl)aluminiumcyanid 18	120
VII.16	Synthese von Tris(2-phenyl-1-trimethylsilylethen-1-yl)aluminium-Ethyldimethylamin-Addukt	121
VII.17	Synthese von Tris(2-phenyl-1-trimethylsilylethen-1-yl)aluminium	121
VII.18	Synthese von Tris(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium-Diisopropylether-Addukt 19	122
VII.19	Synthese von Tris(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium-Dimethylethylamin-Addukt 20	123
VII.20	Synthese von Dimethyl(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium 21	123
VII.21	Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl](1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium 22	124
VII.22	Synthese von 1,4-Bis{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminium-[3,3-dimethyl-1-butenyl]}benzol 23	124

VII.23	Synthese von 1,3-Bis{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium-[3,3-dimethyl-1-butenyl]}-5-(3,3-dimethyl-1-butynyl)benzol	125
VII.24	Synthese von 1,3,5-Tris{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminium-[3,3-dimethyl-1-butenyl]}benzol	126
VII.25	Synthesen von 25	126
VII.26	Synthese von [3,3,3]-Cyclophan 26	127
VII.27	Synthese von [3,3,3]-Cyclophan THF-Addukt 27	128
VIII	Numerierung der Verbindungen	129
IX	Kristalldaten	132
X	Literaturverzeichnis	230

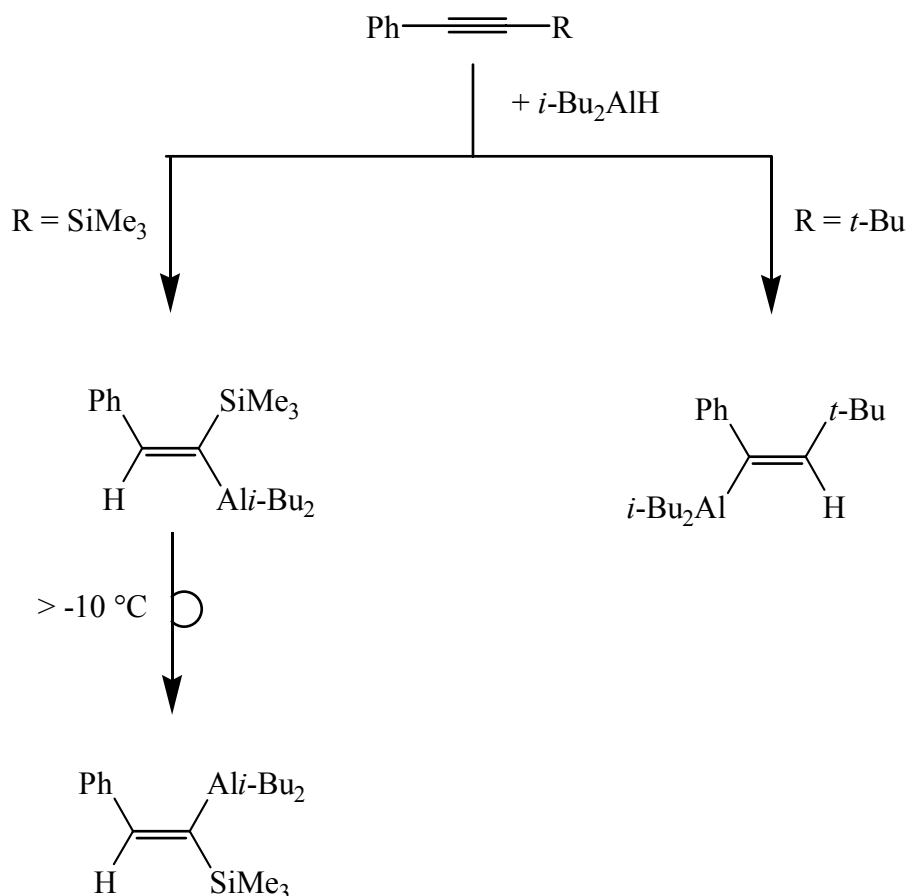
I Einleitung

Aluminiumorganyle sind schon seit mehr als hundert Jahren bekannt, ihre besondere Reaktivität erkannte man jedoch erst in den fünfziger Jahren durch die bahnbrechenden Arbeiten von Ziegler.^[1,2] Die Beschränkung auf das Lösungsmittel Ether in den Anfangsjahren dämpfte den elektrophilen Charakter der monomeren Trialkylalane durch die Bildung von Solvaten $R_3Al \cdot OEt_2$ und erst mit den etherfreien Verbindungen fand man den Zugang zu dem einzigartigen reaktiven Verhalten. Die Addition von Al-H-Bindungen an Alkene oder Alkine stellt eine wichtige Methode zur Synthese von Alkylaluminium-Derivaten dar und findet seit Jahren technische Anwendung im „Ziegler-Direktverfahren“.^[3-5] (Siehe **GI.I.1**)



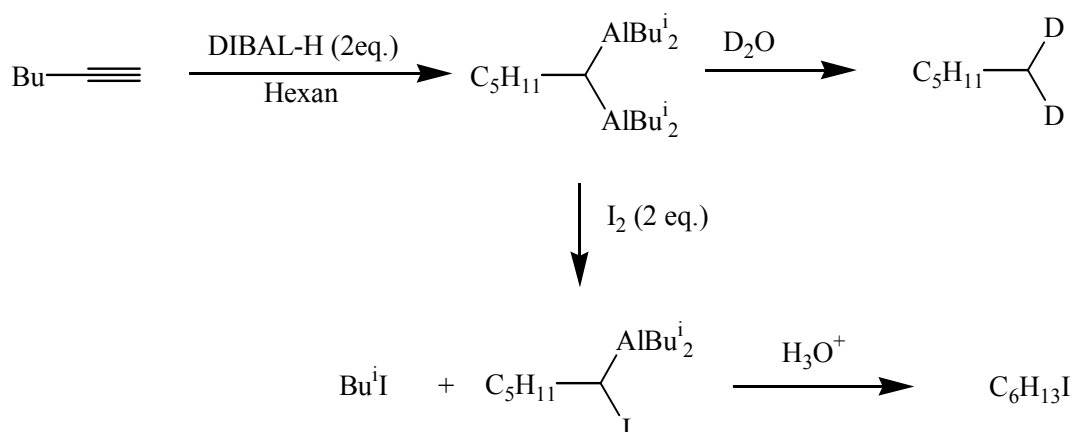
GI.I.1

Eisch und Wilke untersuchten systematisch den Verlauf von Hydroaluminierungsreaktionen an Alkinen und stellten fest, daß unter kinetischer Kontrolle stets eine *cis*-Addition der Al-H-Bindung erfolgt.^[6-8] Bei erhöhten Temperaturen oder Anwesenheit eines Katalysators isomerisieren die Produkte zur thermodynamisch stabilen Form, die man formal als *trans*-Additionsprodukt an eine $C \equiv C$ -Dreifachbindung betrachten kann. Die weiteren Substituenten an der $C=C$ -Doppelbindung in den Produkten üben dabei einen entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umlagerung aus. Die Trimethylsilyl-substituierte Verbindung $Ph(H)C=C(SiMe_3)(Al\text{-}i\text{-}Bu_2)$ lagert sich beispielsweise schon bei $-10^\circ C$ vollständig um.^[7] Daneben beeinflussen die Substituenten im Alkin-Edukt die Position der Alkylaluminiumeinheiten im Produkt (siehe **GI.I.2**).



GI.1.2

Weiterhin wird in der präparativen organischen Chemie die Hydroaluminierung eingesetzt, um beispielsweise ungesättigte oder cyclische Verbindungen zu synthetisieren.^[9-13] Bisher wurden jedoch die dabei erhaltenen Organoaluminiumverbindungen nicht isoliert oder charakterisiert, sondern *in situ* hydrolysiert, um die organischen Produkte freizusetzen. Aus diesem Grund sind nur sehr wenige Informationen in der Literatur verfügbar, aus denen sich ein eindeutiger Hinweis auf die Konstitution derartiger Organoaluminium-Intermediate ergibt. Meist wurde die Synthese dieser Intermediate nur aus der Konstitution der organischen Endprodukte abgeleitet, was zu Fehlinterpretationen führte. Zwei solcher postulierten Verbindungen sind in Gleichung **I.3** dargestellt.^[14]



Gl.I.3

Diese Reaktion soll unter Bildung einer Verbindung verlaufen, die zwei Aluminiumatome gebunden an ein Kohlenstoffatom enthält. Die Eignung derartiger Dialuminiumverbindungen $\text{R}_2\text{Al-CH}_2\text{-AlR}_2$ [$\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$]^[15] als chelatisierende Lewis-Säure^[16, 17] zur Koordination von Anionen wie Nitrit oder Nitrat wurde eindrucksvoll bereits durch Hannemann^[18, 19] aus unserer Arbeitsgruppe gezeigt (**Abb.I.1**).

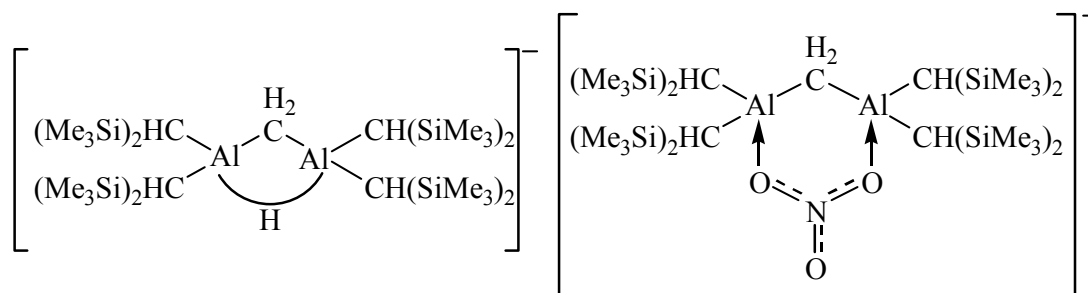


Abb.I.1 Schematische Darstellung von Addukten mit der chelatisierenden Lewis-Säure $\text{R}_2\text{Al-CH}_2\text{-AlR}_2$.

Die Hydroaluminierung von Polyalkinen sollte eine sehr gute Methode für die Synthese von Polyaluminiumverbindungen darstellen, die über mehrere koordinative ungesättigte Aluminiumatome verfügen und als effektive mehrzählige chelatisierende Lewis-Säure einsetzbar sein sollten.

Trotz der umfangreichen Arbeiten über die Hydroaluminierung von Dreifachbindungen, insbesondere von Eisch, bleibt der Verlauf dieser Reaktionen in vielen Fällen ungeklärt. Um einen besseren Einblick in die Reaktionsweise bzw. die Stabilität und Struktur der aluminiumorganischen Produkte zu bekommen, sollten in dieser Arbeit systematische Untersuchungen zur Reaktion verschiedener Mono- und Polyalkine mit unterschiedlichen Diorganylaluminiumhydriden durchgeführt werden.

II Herstellung von Aluminiumalkiniden

II.1 Einleitung

In der Literatur wurde vielfach über Untersuchungen zur Synthese, zu den Eigenschaften und zur Anwendung von (Alkynyl)diorganylaluminiumverbindungen berichtet. Sie wurden durch Lithiierung der entsprechenden Acetylderivate und Umsetzung der Lithiumalkiniden mit Diorganylaluminiumhalogeniden erhalten, meistens aber direkt für weitere Reaktionen eingesetzt und nicht charakterisiert. Erste kristallstrukturanalytische Arbeiten wurden im Jahre 1974 von G. D. Stucky und J. J. Eisch über das dimere Diphenyl(phenylethynyl)aluminium veröffentlicht.^[20] Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von Phenylacetylen mit Triphenylaluminium unter Eliminierung von Benzol erhalten. Die Molekülstruktur läßt sich aus zwei monomeren Einheiten $R_2Al-C\equiv C-R$ aufbauen, in denen σ -Bindungen zwischen den α -Kohlenstoffatomen des Alkins und den Aluminiumatomen vorliegen. Die Bildung der Dimere erfolgt durch eine Wechselwirkung des p_z -Orbitals am Aluminium mit einem π -Orbital der $C\equiv C$ -Dreifachbindung.^[21-24]

Eingehende Untersuchungen über den Charakter und die Eigenschaften der Acetylengruppierungen ($-C\equiv C-R$) in (Ethinyl)diorganylaluminium-Verbindungen sowie deren Einsatz zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen erfolgten Anfang der neunziger Jahre durch G. Erker *et al.*^[21,25] Dabei wurde die Verbindung Dimethyl(trimethylsilylethynyl)aluminium isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Sie zeigte, wie das oben erwähnte Aluminiumalkinid, eine Al-C- σ -Bindung und eine dative Bindung zwischen dem π -Orbital der zweiten Alkineinheit und dem p_z -Orbital am Aluminiumatom. Die Gruppe Erker setzte unterschiedlich substituierte Dimethyl(ethinyl)aluminiumverbindungen für die Synthese heterobimetallischer, doppelt kohlenwasserstoffverbrückter Aluminium-Zirkonium-Komplexe ein (siehe **Abb.II.1**).

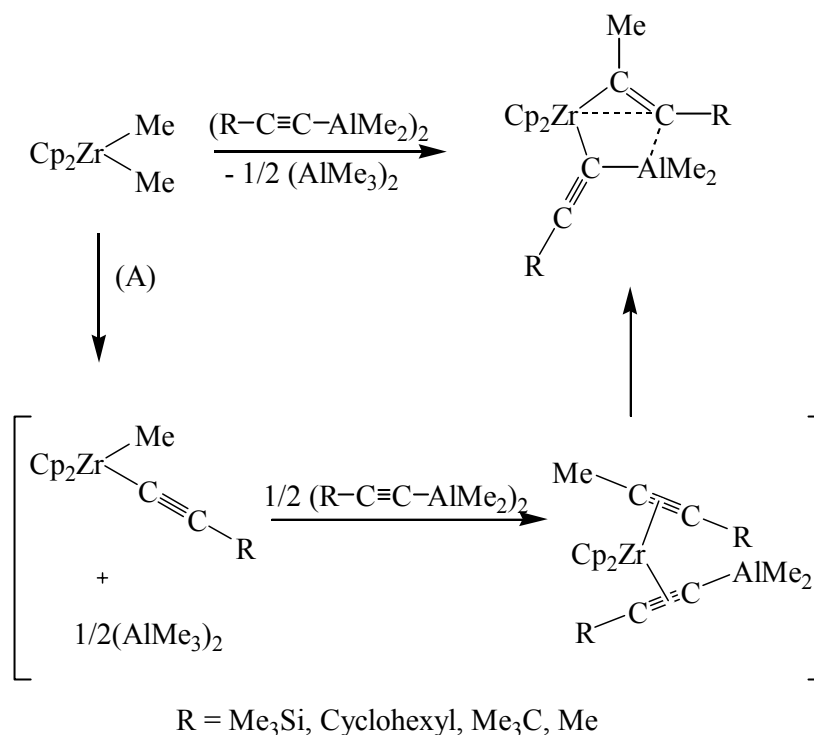


Abb.II.1 Darstellung eines Al/Zr-Komplexes durch die Umsetzung von dimerem Dimethyl(ethynyl)aluminium (A) mit Dimethylzirkonocen im Verhältnis 2 : 1 in Toluol.

Der Acetylenrest zeigt eine gewisse Ähnlichkeit zu metallgebundenen Carbonyl-Liganden. Wie diese ist auch die Acetylengruppierung ein guter σ -Donor und kann sowohl eine terminale als auch eine verbrückende Position einnehmen.^[23,24] In einigen Verbindungen gibt die $-C\equiv C-R$ -Einheit ihre π -Elektronendichte an ein zweites Metallatom ab und wirkt so als σ,π -Brücke zwischen zwei Koordinationsstellen, ähnlich der unsymmetrischen (semibridging) $M^1[\mu^1(C):\eta^2(C,O)]M^2$ -Bindungssituation bei Metallcarbonylen.^[22,24] Daneben existieren Beispiele einer dreifach verbrückenden $\mu^3-C\equiv CR$ -Einheit, ähnlich der $\mu^3-C\equiv O$ -Koordination in Metallcarbonylclustern der elektronenreichen Übergangsmetalle.^[24-27]

Im Gegensatz zu CO trägt der Acetylenid-Ligand eine negative Ladung und bildet dementsprechend starke σ -Bindungen zu Haupt- und frühen Nebengruppenmetallen in hohen Oxidationsstufen aus. Ein π -Rückbindungscharakter ist im Gegensatz zur $M-C\equiv O$ Gruppe fast nicht vorhanden. In $M(\mu-C\equiv CR)_nM$ Komplexen tritt vielfach

eine Abweichung von der lokalen C_{2v} -Symmetrie auf, ohne daß ein zweites Metallatom „side-on“ koordiniert wird. Drei Brückenbindungssituationen von Acetylenid-Ligand zwischen zwei Metallzentren wurden bisher beobachtet (siehe **Abb.II.2**):

Fall A: Das π -Elektronensystem bleibt unberührt (Lokale C_{2v} -Symmetrie).

Fall B: σ -Bindung, aber Abweichung von der idealen Anordnung durch eine Art „Herüberlehnen“ des Liganden zu einem zweiten Metallatom.

Fall C: σ, π -Bindung des Acetylenid-Liganden (Oft bei zwei Metallatomen aus dem d- oder f-Block).

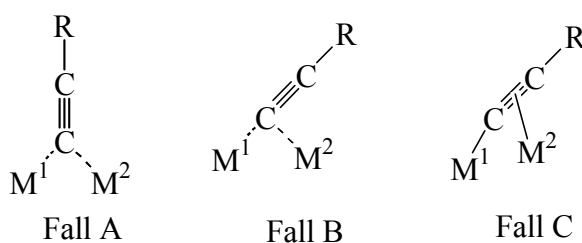
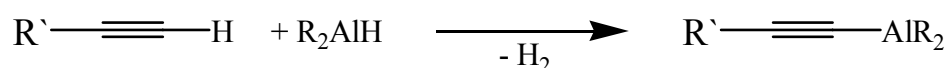


Abb.II.2 Schematische Darstellung der drei Brückenbindungssituationen von Acetylenid-Liganden zwischen zwei Metallatomen M^1 und M^2 .

Aluminiumalkinide haben in der anorganischen Chemie eine essentielle Rolle zur Herstellung von Aluminiumclusterverbindungen gespielt. Durch die Umsetzung mit einem Überschuss an Diorganylaluminiumhydriden (R_2AlH) ohne Lösungsmittel wurden in unserer Arbeitsgruppe verschiedene Carbaalane hergestellt.^[28-35]

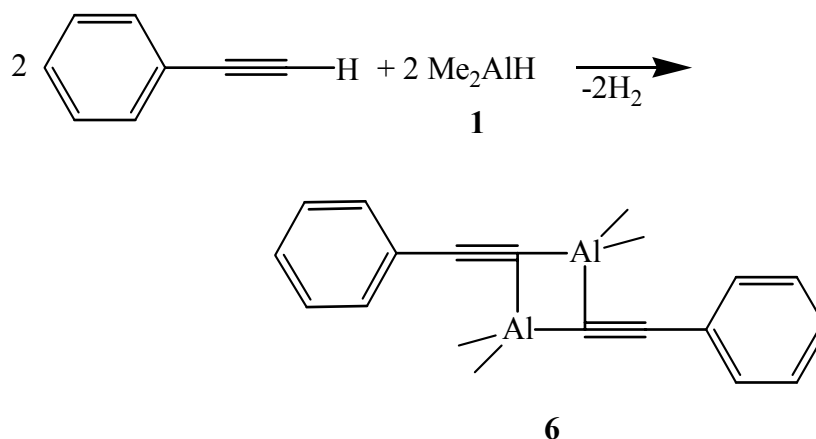
II.2 Umsetzung von Phenylacetylen mit Dimethyl- und Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid

Wir setzten eine neue Methode zur Herstellung von Diorganylaluminiumalkiniden ein, indem wir das entsprechende Acetylen mit den Diorganylaluminiumhydriden unter Abspaltung von Wasserstoff zur Reaktion brachten.^[36,37] Dies wird in Gleichung **II.1** verdeutlicht.



Gl.II.1

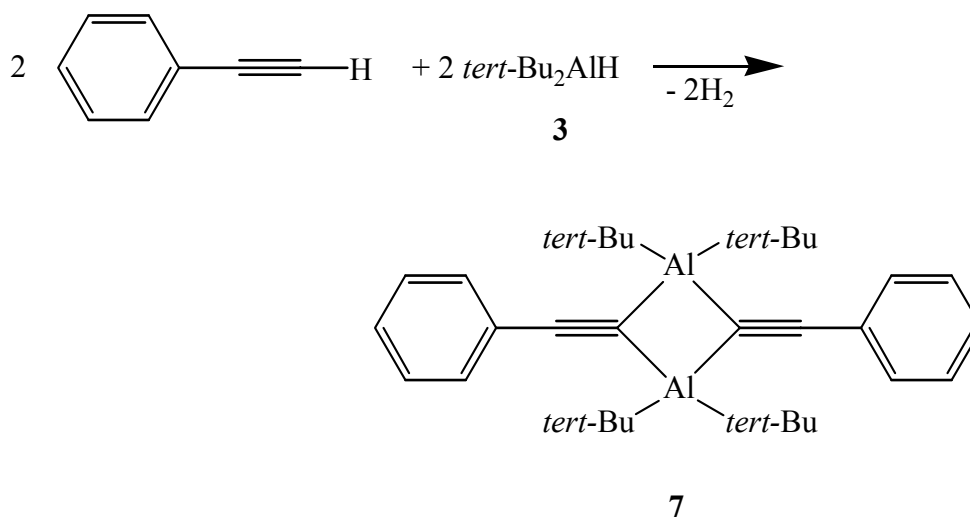
Setzt man Dimethylaluminiumhydrid **1** mit Phenylacetylen in *n*-Pentan um, so beobachtet man eine sofortige Gasentwicklung. Dies deutet auf die Entstehung von Wasserstoff hin. In einer ¹H-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle zeigte sich ein Signal bei $\delta = 0,03$ ppm für die Methylgruppen und eine weitere breite Resonanz bei 6,75 bis 7,32 ppm für die Phenylgruppen. Das Integrationsverhältnis beträgt 6 zu 5. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte ein Signal für die Methylgruppen bei -6,76 ppm und für die Acetylenidgruppe zwei Signale bei 96,8 und 119,9 ppm. Im IR-Spektrum beobachtete ich die Valenzschwingung der C \equiv C-Dreifachbindung $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2089 cm⁻¹. Man erhält Verbindung **6** in einer Ausbeute von 85%. Die unten gezeigte Reaktionsgleichung **II.2** verdeutlicht den Verlauf dieser Reaktion.



Gl.II. 2

Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen eines dimeren Aluminiumethinids, in dem das Alkinid über eine σ -Bindung und eine dative Bindung beide Aluminiumatome verbrückt.

Auch im Falle von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3** verlief die Umsetzung mit Phenylacetylen unter Gasentwicklung. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigten sich eine Resonanz bei $\delta = 1,43$ für die 18 Protonen der *tert*-Butylgruppe und zwei Multipletts von 6,78 bis 6,92 bzw. 7,50 bis 7,55 ppm für die fünf Protonen der Phenylreste. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale bei 19,1 und 32,0 ppm für die *tert*-Butylgruppen sowie zwei Signale für die Acetylenidgruppe bei 91,5 und 119,9 ppm. Die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ im IR-Spektrum liegt bei 2060 cm^{-1} . Ähnlich wie Dimethyl(phenylethynyl)aluminium **6** zeigte die Kristallstrukturanalyse eine dimere Struktur, jedoch anders als im Falle der Dimethylverbindung erfolgte die Verknüpfung über eine $2e-3z$ Al-C-Al Bindung.



Gl.II. 3

II.2.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **6** und **7**

Die Verbindung Dimethyl(phenylethynyl)aluminium **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit vier dimeren Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Pentan durch langsames Abkühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von zwei bis drei

Tagen erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **II.3** zeigt die Molekülstruktur und Tabelle **II.1** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.1.1** bis **IX.1.4** des Anhangs.

6 zeigt eine ähnliche Struktur wie die in der Einleitung beschriebenen Verbindungen Diphenyl(phenylethynyl)aluminium und Dimethyl(trimethylsilylethynyl)aluminium. Es besitzt eine dimere Struktur, in der das Aluminiumatom über eine σ -Bindung mit dem α -Kohlenstoffatom der Alkinid-einheit (Al-C3 199,4 pm) verknüpft ist. Diese Bindung ist nahezu linear wie der Winkel Al-C3-C4 von $173,8^\circ$ zeigt. Das Aluminiumatom wird durch eine dative Bindung zur zweiten Acetylengruppe koordinative gesättigt. Der Abstand Al-C3' beträgt 222,4 pm, und die Winkel C3-Al-C3' bzw. Al-C3-Al' besitzen Werte von $88,34^\circ$ bzw. $91,66^\circ$. Der gebildete Vierring ist planar, wie der Torsionwinkel (C3'-Al'-C3-Al = $0,0^\circ$) belegt. Die Umgebung des Aluminiumatoms weicht wenig von einer ideal trigonal planaren Koordinationssphäre ab, wie die Winkelsumme von $345,8^\circ$ aus C1-Al-C3 = $111,47^\circ$, C1-Al-C2 = $122,4^\circ$ und C2-Al-C3 = $111,90^\circ$ zeigt. Dies wird im wesentlichen durch die beiden Methylgruppen verursacht, die sich von der Phenylethineinheit der zweiten Molekülhälfte so weit wie möglich entfernen, um die sterische Wechselwirkung zu minimieren.

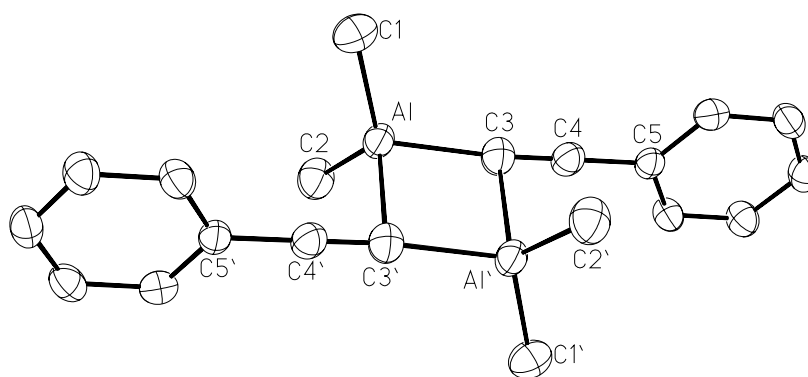


Abb.II.3 Darstellung des Moleküls **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

Tab.II.1 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **6**.

Bindungslängen			
Al-C2	194,5(2)	C5-C10	139,5(3)
Al-C1	194,9(2)	C5-C6	139,8(2)
Al-C3	199,4(2)	C6-C7	137,7(3)
Al-C3'	222,4(2)	C7-C8	138,0(3)
C3-C4	120,8(3)	C8-C9	138,3(3)
C3-Al'	222,4(2)	C9-C10	137,5(3)
C4-C5	143,8(3)		
Bindungswinkel			
C2-Al-C1	122,4(1)	C3-C4-C5	179,1(2)
C2-Al-C3	111,9(1)	C10-C5-C6	119,2(2)
C1-Al-C3	111,4(1)	C10-C5-C4	120,0(2)
C2-Al-C3'	109,5(1)	C6-C5-C4	120,6(2)
C1-Al-C3'	107,70(9)	C7-C6-C5	119,8(2)
C3-Al-C3'	88,34(9)	C8-C7-C6	120,7(2)
C4-C3-Al	173,6(2)	C7-C8-C9	119,6(2)
C4-C3-Al'	94,6(2)	C10-C9-C8	120,4(2)
Al-C3-Al'	91,66(9)	C9-C10-C5	120,1(2)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrioperation erzeugt: -x,-y,-z+1

Die Verbindung Di(*tert*-butyl)(phenylethynyl)aluminium **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit sechs symmetrieunabhängigen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Pentan durch langsames Abkühlen auf -30 °C über einen Zeitraum von zwei bis drei Tagen gezüchtet. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **II.4** zeigt die Molekülstruktur eines der sechs unabhängigen Moleküle und Tabelle **II.2** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie die Bindungslängen und –winkel für die restlichen Moleküle finden sich in den Tabellen **IX.2.1** bis **IX.2.5** des Anhangs.

Verbindung **7** bildet ebenfalls eine dimere Struktur, jedoch anders als in **6** werden die Aluminiumatome über 2e-3z-Bindungen durch beide Alkinideinheiten verbrückt. Die beiden Aluminiumatome besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung, wobei der Winkel an den Alkinideinheiten (92,8°) gespannt ist. Zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen findet sich ein aufgeweiteter Winkel von 119,6°. Die beiden Aluminiumatome bilden zusammen mit C011 und C011' einen planaren Vierring mit einem Torsionwinkel C011'-Al1'-C011-Al1 von 0,0°. Wie in der Einleitung (Abbildung **II.2** Fall A) beschrieben, zeigt Verbindung **7** C_{2v} -Symmetrie. Die

Differenz zwischen $\alpha^1 = M^1-C^\alpha-C^\beta$ und $\alpha^2 = M^2-C^\alpha-C^\beta$ wird durch $\Delta\alpha$ beschrieben. Im -Falle von Verbindung **7** beträgt die Differenz $\Delta\alpha = 14^\circ$, während sie für Verbindung **6** 79° beträgt. Dieser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen wird wahrscheinlich durch den Raumanpruch der *tert*-Butylgruppen bewirkt, denn in **7** können sie den Phenylgruppen besser ausweichen. Die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatom und den *tert*-Butylgruppen betragen 198,0 für Al1-C1 bzw. 200,2 pm für Al1-C2, diese Abstände sind vergleichbar mit denen in Verbindung **6**. Die Abstände zwischen Al1-C011' = 207,4 pm und für Al1-C011 = 209,5 sind im Unterschied zu Verbindung **6** gleich lang.

Tab.II.2 Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des in Abbildung **II.2** dargestellten Moleküls von **7**. C* und C** gehören zu fehlgeordneten Methylgruppen.

Bindungslängen			
Al1-Ct1	198,0(4)	Ct2-Ct22*	154(1)
Al1-Ct2	200,2(4)	Ct2-Ct22**	155(1)
Al1-C1'	207,4(4)	C1-C2	117,7(5)
Al1-C1	209,5(4)	C1-Al1'	207,4(4)
Ct1-Ct13	151,5(6)	C2-C3	143,9(5)
Ct1-Ct11	152,0(6)	C3-C8	137,9(5)
Ct1-Ct12	151,1(6)	C3-C4	138,7(5)
Ct2-Ct21**	144(1)	C4-C5	137,4(5)
Ct2-Ct21*	149(1)	C5-C6	136,5(6)
Ct2-Ct23**	151(1)	C6-C7	135,7(6)
Ct2-Ct23*	150(1)	C7-C8	138,8(6)
Bindungswinkel			
Ct1-Al1-Ct2	119,6(2)	Ct23*-Ct2-Al1	114,9(7)
Ct1-Al1-C011'	108,7(2)	Ct22*-Ct2-Al1	113,3(5)
Ct2-Al1-C1'	112,4(2)	Ct22**-Ct2-Al1	105,7(7)
Ct1-Al1-C1	108,9(2)	C2-C1-Al1'	143,4(3)
Ct2-Al1-C1	111,0(2)	C2-C1-Al1	129,4(3)
C1'-Al1-C1	92,8(2)	Al1'-C1-Al1	87,1(2)
Ct13-Ct1-Ct11	108,3(4)	C1-C2-C3	176,3(5)
Ct13-Ct1-Ct12	105,3(4)	C8-C3-C4	118,9(4)
Ct11-Ct1-Ct12	106,5(5)	C8-C3-C2	121,2(4)
Ct13-Ct1-Al1	111,8(3)	C4-C3-C2	119,9(4)
Ct11-Ct1-Al1	111,2(3)	C5-C4-C3	120,7(4)
Ct12-Ct1-Al1	113,4(3)	C6-C5-C4	119,6(4)
Ct21**-Ct2-Al1	119,2(9)	C5-C6-C7	120,9(4)
Ct21*-Ct2-Al1	112,2(7)	C6-C7-C8	120,0(4)
Ct23**-Ct2-Al1	105,3(7)	C3-C8-C7	120,0(4)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: -x+1,-y,-z;

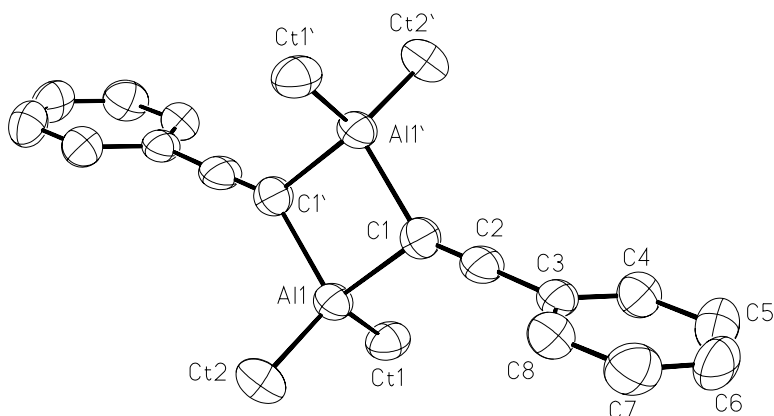
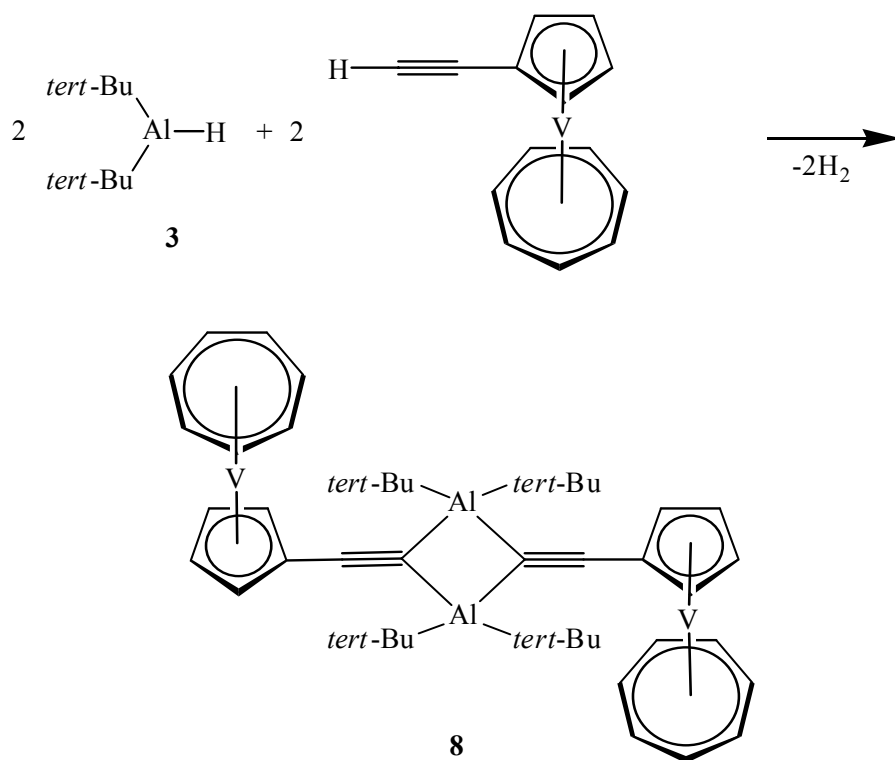


Abb.II.4 Darstellung des Moleküls **7**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = α C-Atome der *tert*-Butylgruppen. Die Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

II.3 Umsetzung von [(Ethinyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^7 -cycloheptatrienyl)]vanadium mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid

Die Umsetzung von Diorganylaluminiumhydriden mit Acetylen unter Abspaltung von Wasserstoff ist eine sehr schonende Methode für die Herstellung von Diorganylaluminiumalkiniden. Aus diesem Grund haben wir den Versuch unternommen, eine Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3** mit einem Vanadocenderivat durchzuführen. Dafür wurde die Vanadiumverbindung in *n*-Hexan suspendiert und mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid ebenfalls in *n*-Hexan versetzt. Sofort entwickelten sich Gasblasen, und die Lösung verfärbte sich von violett nach grün. Da der Vanadium-Komplex paramagnetisch ist, ließen sich keine NMR-Messungen durchführen. Aussagen über den Verlauf der Reaktion und die Struktur der gebildeten Verbindungen waren daher nicht möglich. Im IR-Spektrum beobachtet man die charakteristische Valenzschwingung der Acetylenidgruppe bei 2041 cm^{-1} . Aus Toluol erhält man bei $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ grüne Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei ergab sich eine dimere Struktur wie in den Verbindungen **6** und **7**. Die Reaktionsgleichung **II.4** beschreibt den möglichen Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.II.4

II.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **8**

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P_2/c mit vier dimeren Formeleinheiten in der Elementarzelle. Diese liegen auf speziellen Positionen, so daß zwei symmetrieunabhängige Monomere in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle aus Toluol bei $+8^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von zwei bis drei Tagen erhalten. Dabei entstanden grüne, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **II.5** zeigt die Molekülstruktur eines der unabhängigen Moleküle und Tabelle **II.4** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten sowie den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie die vollständige Bindungslängen und -winkel für die restlichen Moleküle finden sich in den Tabellen **IX.3.1** bis **IX.3.5** des Anhangs.

Verbindung **8** zeigt eine ähnliche Kristallstruktur wie Verbindung **7**. Die beiden Aluminiumatome binden an beide α - und α' -Kohlenstoffatome der Alkynyleinheiten und beteiligen sich damit jeweils an zwei 2e-3z-Bindungen. Die

Bindungslängen betragen für C152-Al1 199,6 pm und für C152-Al1' 207,5 pm. Auch hier spannen die beiden Aluminiumatome zusammen mit den beiden α -Kohlenstoffatomen der Alkinid-Einheiten einen nahezu ideal planaren Vierring mit einem Torsionwinkel von $\text{Al1}'\text{-C152-Al1-C152}' = -1,61^\circ$ auf. Die Länge der Dreifachbindung ist mit 130 pm etwa um 10 pm länger als in den Verbindungen **6** und **7**. Im zentralen Vierring betragen die Bindungswinkel $90,5^\circ$ für Al1-C152-Al1' und $89,4^\circ$ für C152-Al1-C152'. Auch hier wird zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen ein Winkel deutlich größer als der Tetraederwinkel ($\text{Ct1-Al1-Ct2} = 117,0^\circ$) beobachtet, so daß die Aluminiumatome eine deutlich verzerrte tetraedrische Umgebung aufweisen. In **8** tritt eine im Vergleich zu Verbindung **7** größere Abweichung von der idealen C_{2v} -Symmetrie auf, und $\Delta\alpha$ ist mit $29,8^\circ$ mehr als doppelt so groß wie in **7** ($\Delta\alpha = 14^\circ$). Damit stellt Verbindung **8** gewissermaßen einen Übergang zwischen den Verbindungen **6** und **7** dar. Tabelle II.3 gibt einen Vergleich der Bindungslängen für Al-C und Al'-C und für die Bindungswinkel an den Alkineinheiten.

Tab.II.3 Gegenüberstellung der Bindungslängen [pm]; –winkel [$^\circ$] und $\Delta\alpha$ -Werte der Verbindungen **6**, **7** und **8**.

Verbindung	$\text{C}^\alpha\text{-Al}$	$\text{C}^\alpha\text{-Al}'$	$\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha$	$\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-Al}$	$\text{C}^\beta\text{-C}^\alpha\text{-Al}'$	$\Delta\alpha$
6	199,4	222,4	120,8	173,6	94,6	79,0
7	207,4	209,5	117,7	143,4	129,4	14,0
8	199,6	207,5	130	149,7	119,8	29,9

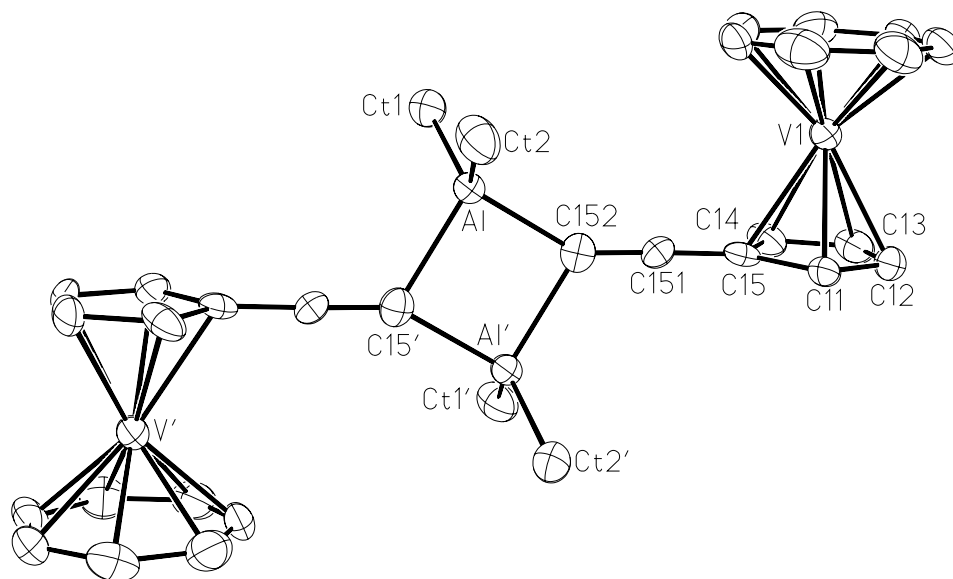


Abb.II.5 Darstellung eines Moleküls von **8**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein, (Ct = innere C-Atome der *tert*-Butylgruppen). Die Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tab.II.4 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des in Abbildung **II.5** dargestellten Moleküls von **8**. C*, C** und C*** sind fehlgeordnete Methylgruppen. CT = innere Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe.

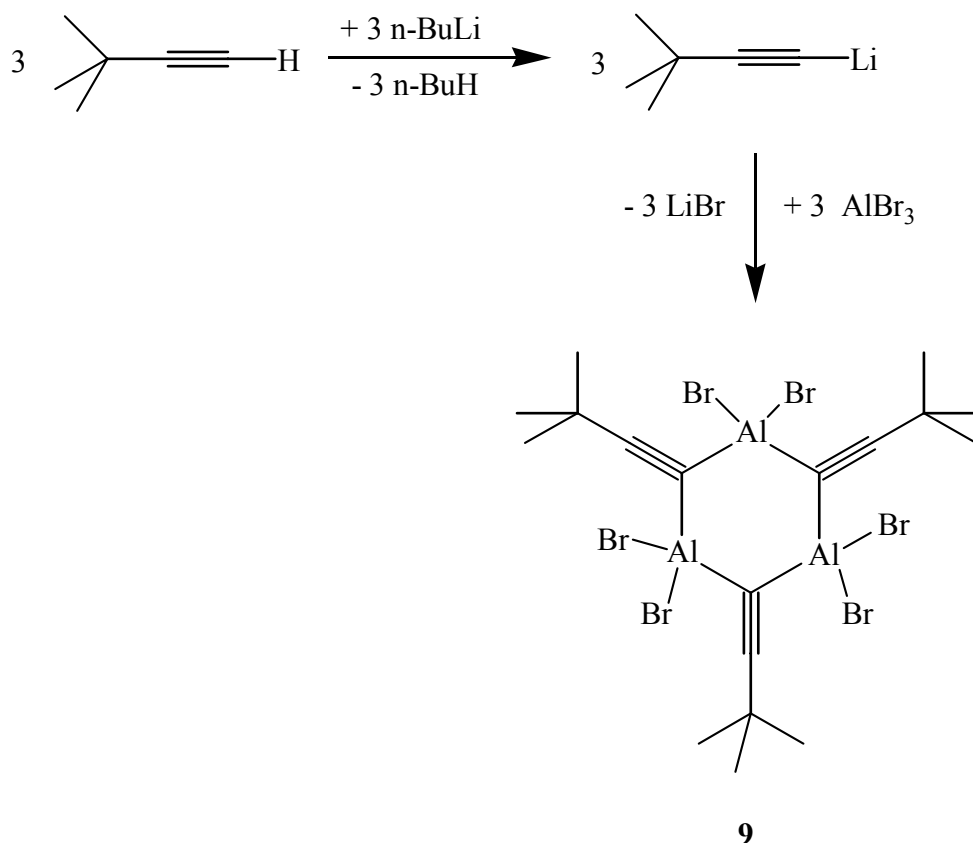
Bindungslängen			
C15-C151	138,2(9)	CT1-CT1*	152(1)
C151-C152	130(1)	CT1-CT11	154(1)
C152-Al1	199,6(8)	CT1-CT1**	156(1)
C152-Al1'	207,5(8)	CT2-CT2**	148(1)
Al1-CT1	197,8(6)	CT2-CT2*	149(1)
Al1-CT2	198,8(6)	CT2-CT23	150,7(9)
CT1-CT1***	145(1)	CT2-CT21	150(1)
CT1-CT12	147(1)	CT2-CT2*	155(1)
CT1-CT13	151(1)	CT2-CT22	161(1)
Bindungswinkel			
C152-C151-C15	178,4(7)	CT1-Al1-C152'	109,4(2)
C151-C152-Al1	149,7(6)	CT2-Al1-C152'	111,1(2)
C151-C152-Al1'	119,8(5)	C152-Al1-C152'	89,4(3)
Al1-C152-Al1'	90,5(3)	CT12-CT1-CT13	102(1)
CT1-Al1-CT2	117,0(3)	CT1***-CT1-CT1*	114(1)
CT1-Al1-C152	115,0(2)	CT12-CT1-CT11	126(1)
CT2-Al1-C152	111,6(2)	CT13-CT1-CT11	100(1)

CT1 [*] -CT1-CT1 ^{**}	89(1)	CT2 [*] -CT2-CT2 ^{***}	104(1)
CT1 ^{***} -CT1-Al1	118,0(9)	CT23-CT2-CT22	105(6)
CT12-CT1-Al1	111,0(9)	CT21-CT2-CT22	102,4(8)
CT13-CT1-Al1	110,2(9)	CT2 ^{**} -CT2-Al1	113,8(6)
CT1 [*] -CT1-Al1	113,2(9)	CT2 [*] -CT2-Al1	113,3(9)
CT11-CT1-Al1	105,1(7)	CT23-CT2-Al1	113,8(6)
CT1 ^{**} -CT1-Al1	112,9(8)	CT21-CT2-Al1	114,5(9)
CT2 ^{**} -CT2-CT2 [*]	112(1)	CT2 ^{***} -CT2-Al1	105,1(7)
CT23-CT2-CT21	109,9(8)	CT22-CT2-Al1	110,1(5)
CT2 ^{**} -CT2-CT2 ^{***}	107(1)		

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: -x,y,-z+1/2

II.4 Umsetzung von Aluminiumtribromid mit 3,3-Dimethyl-1-butinyllithium im Verhältnis 1:1

In einem der eigentlichen Reaktion vorrausgehenden Schritt wird 3,3-Dimethyl-1-butin in *n*-Hexan bei 0 °C mit *n*-BuLi lithiiert. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das so erhaltene Lithiumalkinid wurde anschließend mit Aluminiumbromid im Verhältnis 1:1 in *n*-Hexan umgesetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallenes LiBr abfiltriert und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der Rückstand wurde sorgfältig im Hochvakuum getrocknet. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes erkennt man zwei Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von 1,01 und 0,8 ppm. Es wurde aus *n*-Hexan bei -15 °C umkristallisiert. Auch das gereinigte Produkt zeigte unverändert beide Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum. Wie Hochtemperatur-NMR-Experimente von Frau Er aus unserer Arbeitsgruppe ergaben, verschmelzen beide Resonanzen bei Temperaturerhöhung zu einem einzigen Singulett, so daß wahrscheinlich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dimeren und trimeren Formeleinheiten vorliegt. Mit Ausnahme der Kristallstrukturbestimmung, die für den festen Zustand das Vorliegen eines trimeren Moleküls bestätigt, wurden alle Charakterisierungen von Frau Er im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt (**Gl.II.5**).^[38]



Gl.II.5

II.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **9**

Die Verbindung (3,3-Dimethyl-1-butynyl)aluminiumdibromid **9** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde aus *n*-Hexan bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 1 bis 2 Tagen erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Plättchen, die an der Luft zunächst orange und vor der vollständigen Oxidation rot wurden. Abbildung **II.6** zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **9** und Tabelle **II.4** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten sowie den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.4.1** bis **IX.4.4** des Anhangs.

Überraschenderweise kristallisiert Verbindung **9** im Gegensatz zu den oben erwähnten Diorganylaluminiumalkiniden in einer trimeren Formeleinheit, wobei ein sechsgliedriger Heterocyclus resultiert. Alle Aluminiumatome sind tetraedrisch von zwei Bromatomen und zwei Acetylenid-Einheiten umgeben. Die Al-Br-Abstände

liegen zwischen 225,6 (Br1-Al1) und 227,8 pm (Br2-Al1). Die Acetylenid-Einheiten binden wie in den Verbindungen **7** und **8** an zwei Aluminiumatome. Die Sechsringe sind nicht planar, sondern besitzen eine twist-Konformation. Die Bindungswinkel zwischen den Aluminiumatomen und den α -Kohlenstoffatomen der Acetylenid-Einheiten sind etwas kleiner als Tetraederwinkel ($105,6^\circ$ bis $103,8^\circ$). Die Al-C-Bindungslängen sind mit Werten 198,8 (Al1-C1) und 204,9 pm (Al3-C1) im erwarteten Bereich.

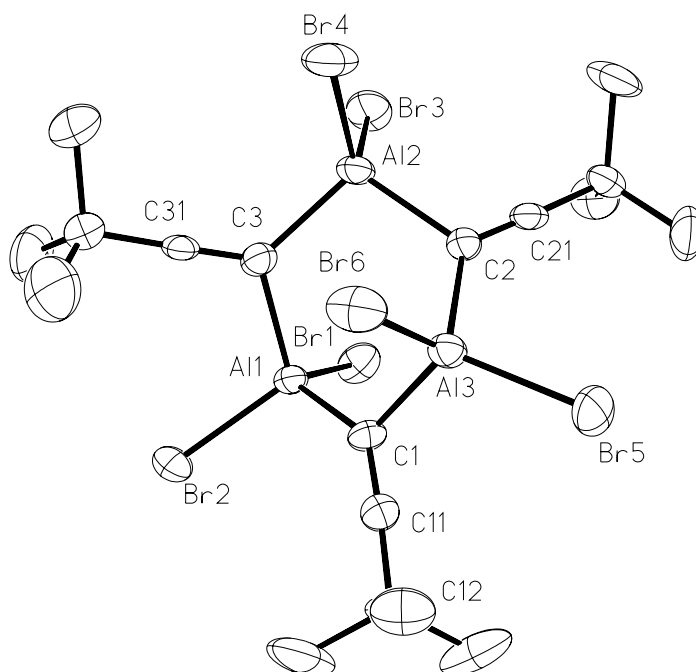


Abb.II.6 Darstellung eines Moleküls von **9**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

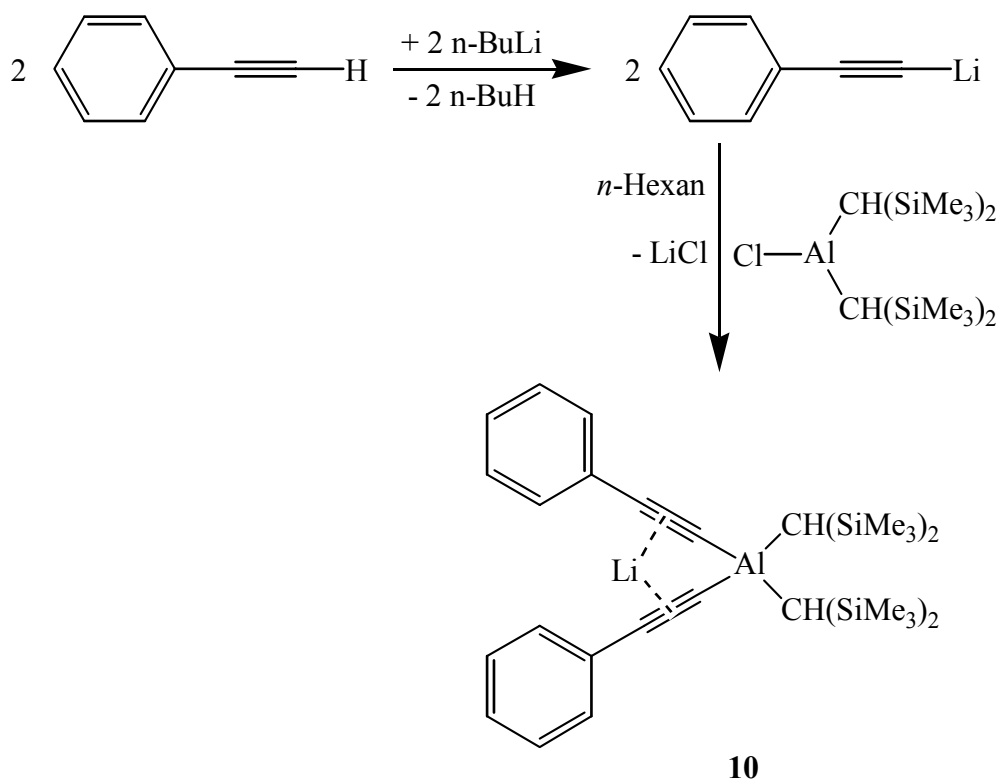
Tab.II.4 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoffatome) von **9**.

Bindungslängen			
Br1-Al1	225,6(2)	C12-C15	152,4(9)
Br2-Al1	227,8(1)	C12-C14	152,7(9)
Br3-Al2	227,0(2)	C12-C13	154,8(8)
Br4-Al2	226,9(2)	C2-C21	122,1(6)
Br5-Al3	227,3(2)	C21-C22	145,8(7)
Br6-Al3	226,0(2)	C22-C23	152,6(8)
Al1-C1	198,8(5)	C22-C24	153,6(8)
Al1-C3	202,8(5)	C22-C25	153,9(7)
Al2-C3	200,0(5)	C3-C31	122,4(7)
Al2-C2	204,1(5)	C31-C32	145,7(7)
Al3-C2	200,1(5)	C32-C33	151(1)
Al3-C1	204,9(5)	C32-C35	151(1)
C1-C11	121,5(6)	C32-C34	151,8(8)
C11-C12	147,1(6)		
Bindungswinkel			
C1-Al1-C3	105,6(2)	C15-C12-C14	111,9(6)
C1-Al1-Br1	111,1(2)	C11-C12-C13	109,0(4)
C3-Al1-Br1	108,5(1)	C15-C12-C13	110,8(6)
C1-Al1-Br2	107,2(1)	C14-C12-C13	109,5(6)
C3-Al1-Br2	111,3(1)	C21-C2-Al3	132,7(4)
Br1-Al1-Br2	112,75(6)	C21-C2-Al2	110,0(3)
C3-Al2-C2	102,5(2)	Al3-C2-Al2	117,2(2)
C3-Al2-Br4	110,6(2)	C2-C21-C22	178,2(5)
C2-Al2-Br4	108,4(2)	C21-C22-C23	110,2(5)
C3-Al2-Br3	110,2(2)	C21-C22-C24	105,7(4)
C2-Al2-Br3	113,3(2)	C23-C22-C24	110,2(5)
Br4-Al2-Br3	111,27(6)	C21-C22-C25	109,3(4)
C2-Al3-C1	103,8(2)	C23-C22-C25	110,3(5)
C2-Al3-Br6	111,1(2)	C24-C22-C25	111,0(5)
C1-Al3-Br6	105,7(1)	C31-C3-Al2	126,4(4)
C2-Al3-Br5	108,6(2)	C31-C3-Al1	115,9(4)
C1-Al3-Br5	114,2(1)	Al2-C3-Al1	117,7(2)
Br6-Al3-Br5	112,83(7)	C3-C31-C32	178,5(5)
C11-C1-Al1	137,5(4)	C31-C32-C33	110,6(5)
C11-C1-Al3	104,7(4)	C31-C32-C35	108,3(5)
Al1-C1-Al3	117,1(2)	C33-C32-C35	109,7(7)
C1-C11-C12	178,2(6)	C31-C32-C34	106,9(5)
C11-C12-C15	105,6(5)	C33-C32-C34	109,7(6)
C11-C12-C14	110,0(5)	C35-C32-C34	111,6(6)

II.5 Umsetzung von Lithium-phenylacetylenid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid in *n*-Hexan und mit Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium in Diethylether

Im Zuge unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese von Alkylaluminiumalkiniden versuchten wir, auch Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-3,3-(dimethyl-1-butin)aluminium darzustellen, das aufgrund der hohen sterischen Abschirmung durch die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen eine monomere Struktur besitzen sollte. Dazu setzten wir verschiedene Methoden ein. Die Umsetzung von Phenylacetylen mit dem entsprechenden Aluminiumhydrid verlief nicht unter Wasserstoffabspaltung wie im Falle von Dimethyl- und Di(*tert*-butyl)-aluminiumhydrid sondern ergab neben verschiedenen Hydroaluminierungsreaktionen nur die teilweise Bildung des gewünschten Alkinids.

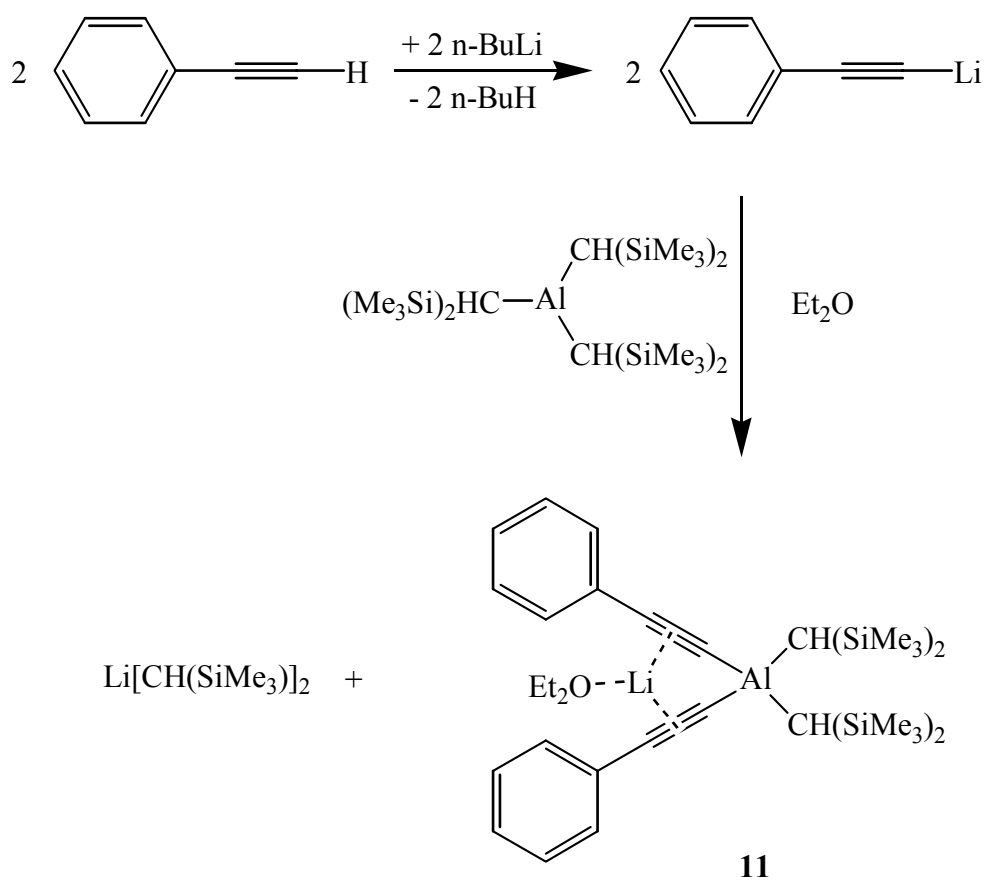
Die Umsetzung von Lithium-phenylacetylenid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumchlorid wurde in *n*-Hexan unter Rückfluss durchgeführt. Nach einigen Stunden wurde ausgefallenes LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte zwei Signale bei –0,93 ppm und 0,50 ppm im Verhältnis 2 : 36 für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Einheit. Weiterhin beobachtete ich zwei Multipletts im Aromatenbereich bei 6,99 und 7,41 ppm im Verhältnis von 4 : 6 sowie zwei weitere Signale bei –0,45 und 0,22 ppm im Verhältnis von 2 : 36. Die beiden letzten Signale lassen sich unumgesetztem Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumchlorid zuordnen. Die beiden Verbindungen liegen im Verhältnis 1 : 1 vor. Die Ausgangsverbindung R₂AlCl wird vollständig verbraucht, wenn man die Reaktion im Verhältnis 2 : 1 (Alkinid zu R₂AlCl) durchführt (**Gl.II.6**). Das IR-Spektrum des Produktes zeigte die charakteristische C≡C-Valenzschwingung bei 2106 cm⁻¹. Nach der Kristallstrukturbestimmung liegt ein Alanat, Li(C₆H₅-C≡C)₂[(Me₃Si)₂]₂Al **10**, mit vierfach koordiniertem Al-Atom vor.



Gl.II.6

Setzt man Lithium-phenylacetylenid in Diethylether oder THF mit Tri[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium um und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluss, so fällt ein schwerlöslicher farbloser Niederschlag aus. Die Zusammensetzung des Niederschlags war nicht zu klären, er wurde durch Filtration abgetrennt. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt ein ähnliches Spektrum wie bei der oben genannten Reaktion (**Gl.II.6**) mit zusätzlichen Signalen für ein Diethylethermolekül sowie überraschenderweise von $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$. Damit ist ein eigenartiger Reaktionsverlauf eingetreten, der unter zumindest teilweise Freisetzung von $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Bildung eines Dialkyldialkynylalanats geführt hat. Der vollständige Reaktionsverlauf ist aber ohne Kenntnis der Konstitution des unlöslichen Produkts nicht aufzuklären. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** zeigt zwei Signale für die Alkinideinheiten bei 112,85 und 124,18 ppm. Die Diethylethersignale sind bei 14,16 und 66,06 ppm zu finden, und die Signale der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zeigen eine chemische Verschiebung von 0,24 und 4,87 ppm. Im IR-Spektrum ist eine Bande bei 2096 cm^{-1} für die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu sehen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß zwei Acetylenid-Einheiten an das Aluminiumatom gebunden sind. Die

Reaktionsgleichung **II.7** schematisiert die Darstellung der Konsitution des Produktes. Man erhält Verbindung **11** in einer Ausbeute von 82%. Auf die Diskussion der Molekülstruktur von **11** wurde verzichtet, da sie sehr ähnlich zu **10** ist. Die Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie den Bindungslängen und Bindungswinkeln finden sich jedoch in den Tabellen **IX.6.1** bis **IX.6.5** des Anhangs.



Gl.II.7

II.5.1 Diskussion der Kristallstruktur von **10**

Die Verbindung Lithium-bis[bis(trimethylsilyl)methyl](diphenylacetylenid)-aluminium **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus *n*-Hexan wurden bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von einem Tag erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **II.7** zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **10** und Tabelle **II.6** gibt die dazu gehörigen

Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten sowie den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.5.1** bis **IX.5.4** des Anhangs.

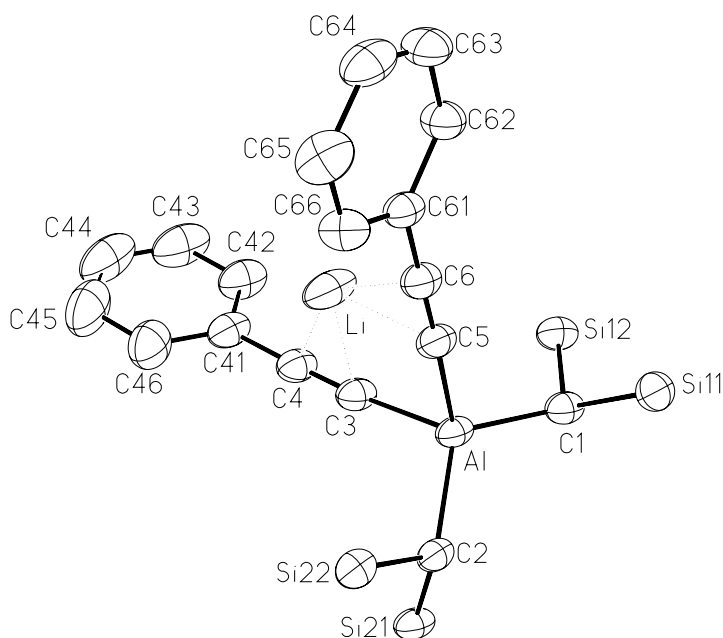


Abb.II.7 Darstellung eines Moleküls von **10**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Methylgruppen an den Siliciumatomen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Zwei Phenylalkinideinheiten und zwei sperrige Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen bilden die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre um das Aluminiumatom von Verbindung **10**. Das Lithiumatom wird pinzettenartig von den beiden C≡C-Dreifachbindungen einer Formeleinheit koordiniert. Ein Solvensmolekül zur koordinativen Sättigung des Lithiumatoms ist nicht vorhanden. Die Al-C-Bindungslängen zu den Alkinid- und Bis(trimethylsilyl)methylresten sind nahezu ununterscheidbar und liegen mit 200 pm im normalen Bereich für Al-C-Abstände. Der Bindungswinkel zwischen den beiden Silyl-Einheiten ist mit 116,1° etwas aufgeweitet, während der Winkel zwischen den Acetylenid-Einheiten mit 94,4° gestaucht ist. Dies wird möglicherweise durch die Koordination des Lithiumatoms verursacht. Erwartungsgemäß ist der Abstand des Lithiumatoms zum α-Kohlenstoffatom, das eine höhere negative Ladung trägt, geringer (C3-Li = 215,9 pm

und C6-Li = 219,9 pm) als zu den β -Kohlenstoffatomen (C4-Li = 234,0 pm und C6-Li = 240,4 pm). Durch eine intermolekulare Wechselwirkung des Lithiumatoms zu einer Methylgruppe eines zweiten Moleküls (Li-C211' = 230,0 pm) wird die Koordinationszahl erhöht, und es bildet sich ein eindimensional unendliches Koordinationspolymer. Dies wird in Abbildung **II.8** verdeutlicht.

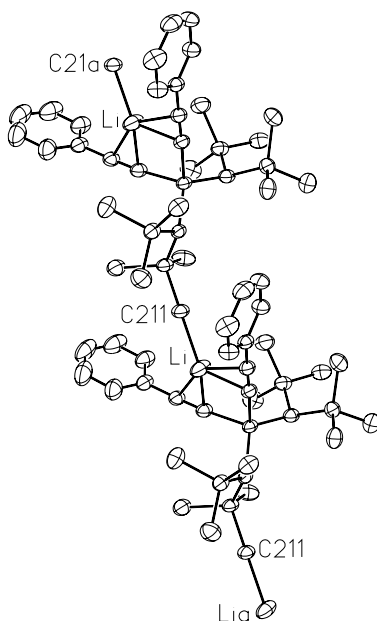


Abb.II.8 Darstellung der polymeren Struktur über intermolekulare Li-C-Wechselwirkung.

Tab.II.5 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **10**.

Bindungslängen			
Al-C1	199,1(5)	Si21-C211	189,5(4)
Al-C5	200,6(4)	Si22-C221	187,3(5)
Al-C2	200,6(4)	Si22-C223	186,6(5)
Al-C3	201,2(4)	Si22-C222	188,1(5)
Al-Li	296,6(8)	C3-C4	121,0(6)
C1-Si12	186,2(4)	C3-Li	219,9(9)
C1-Si11	187,0(4)	C4-C41	144,4(6)
Si11-C113	186,6(5)	C4-Li	234,0(9)
Si11-C112	187,1(5)	C41-C42	138,7(7)
Si11-C111	187,5(5)	C41-C46	138,4(8)
Si12-C122	188,1(5)	C42-C43	139,2(8)
Si12-C121	188,3(5)	C43-C44	134(1)
Si12-C123	187,8(6)	C44-C45	136(1)
C2-Si21	185,2(4)	C45-C46	139,9(8)
C2-Si22	186,4(4)	C5-C6	121,8(6)
Si21-C212	186,4(5)	C5-Li	215,9(8)
Si21-C213	186,5(6)	C6-C61	144,9(5)

C6-Li	240,4(9)	C63-C64	137,0(7)
C61-C66	138,6(6)	C64-C65	138,1(8)
C61-C62	139,0(6)	C65-C66	137,5(7)
C62-C63	138,5(6)	Li-C211'	230,0(9)

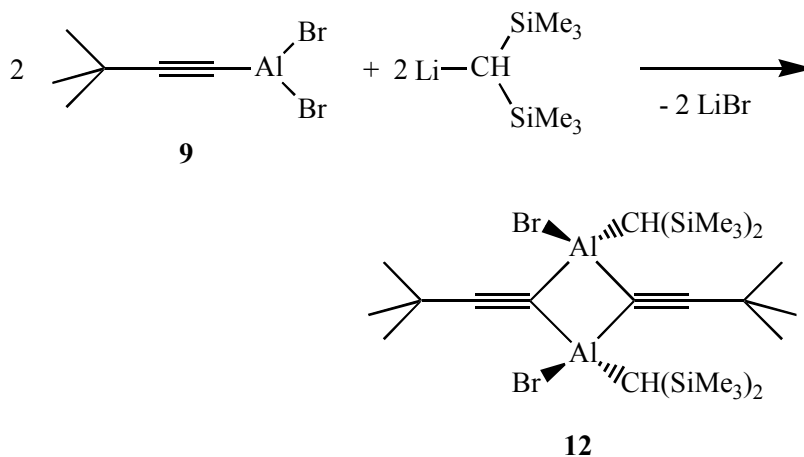
Bindungswinkel

C1-Al-C5	107,3(2)	Al-C3-Li	89,5(3)
C1-Al-C2	116,1(2)	C3-C4-C41	178,3(5)
C5-Al-C2	113,0(2)	C3-C4-Li	68,2(3)
C1-Al-C3	114,7(2)	C41-C4-Li	110,4(3)
C5-Al-C3	94,4(2)	C42-C41-C46	119,0(5)
C2-Al-C3	109,1(2)	C42-C41-C4	119,7(5)
C1-Al-Li	119,7(3)	C46-C41-C4	121,3(5)
C5-Al-Li	46,7(2)	C41-C42-C43	119,5(6)
C2-Al-Li	124,2(3)	C44-C43-C42	120,9(7)
C3-Al-Li	47,8(2)	C43-C44-C45	120,9(6)
Si12-C1-Si11	116,5(2)	C44-C45-C46	119,7(7)
Si12-C1-Al	114,8(2)	C41-C46-C45	119,9(6)
Si11-C1-Al	111,3(2)	C6-C5-Al	176,8(3)
C1-Si11-C113	111,5(2)	C6-C5-Li	86,0(3)
C1-Si11-C112	112,0(2)	Al-C5-Li	90,8(3)
C113-Si11-C112	108,2(3)	C5-C6-C61	175,3(4)
C1-Si11-C111	113,3(2)	C5-C6-Li	63,6(3)
C113-Si11-C111	104,2(2)	C61-C6-Li	120,0(3)
C112-Si11-C111	107,3(3)	C66-C61-C62	119,0(4)
C1-Si12-C122	111,8(2)	C66-C61-C6	119,7(4)
C1-Si12-C121	111,5(2)	C62-C61-C6	121,3(4)
C122-Si12-C121	107,8(3)	C63-C62-C61	120,1(4)
C1-Si12-C123	113,8(2)	C64-C63-C62	120,4(5)
C122-Si12-C123	107,4(2)	C63-C64-C65	119,8(4)
C121-Si12-C123	104,1(3)	C66-C65-C64	120,4(5)
Si21-C2-Si22	115,3(2)	C65-C66-C61	120,3(4)
Si21-C2-Al	112,7(2)	C5-Li-C3	85,2(3)
Si22-C2-Al	113,2(2)	C5-Li-C211'	130,1(4)
C212-Si21-C2	113,3(2)	C3-Li-C211'	134,8(5)
C212-Si21-C213	106,7(3)	C5-Li-C4	115,8(4)
C2-Si21-C213	114,2(2)	C3-Li-C4	30,71(18)
C212-Si21-C211	106,6(2)	C211'-Li-C4	108,8(4)
C2-Si21-C211	111,4(2)	C5-Li-C6	30,36(18)
C213-Si21-C211	103,9(2)	C3-Li-C6	115,5(3)
C2-Si22-C221	111,4(2)	C211'-Li-C6	103,6(3)
C2-Si22-C223	114,0(2)	C4-Li-C6	146,0(4)
C221-Si22-C223	104,8(2)	C5-Li-Al	42,5(2)
C2-Si22-C222	110,9(2)	C3-Li-Al	42,7(2)
C221-Si22-C222	108,7(2)	C211'-Li-Al	154,6(5)
C223-Si22-C222	106,7(3)	C4-Li-Al	73,4(2)
C4-C3-Al	170,4(4)	C6-Li-Al	72,9(2)
C4-C3-Li	81,1(4)		

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: x-1,y,z und -x+1,-y,-z

II.6 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butynyl)aluminiumdibromid **9** mit Bis(trimethylsilyl)methylolithium im Verhältnis 1 : 1

Da die Umsetzung von Lithium-phenylacetylenid mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid nicht zu der gewünschten Verbindung führte, sollte durch die Umsetzung von Verbindung **9** mit der Lithiumverbindung doch noch ein Zugang gefunden werden. Die Umsetzung von **9** mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verhältnis von 1 : 2 in Diethylether führte jedoch zur Bildung eines Gemisches von Produkten.^[38] Um den Verlauf dieser Reaktion besser zu verstehen, setzte ich beide Verbindungen in Diethylether im Verhältnis 1 : 1 um. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel in eine mit Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das Produkt wurde einen Tag im Hochvakuum vom restlichen Diethylether befreit. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte drei Signale im Verhältnis von 1 : 18 : 9 mit den chemischen Verschiebungen von -0,62, 0,41 und 1,09 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die beiden Signale der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe bei 3,88 und 4,50 zu sehen. Die *tert*-Butylgruppe zeigte zwei Singulets bei 27,80 für das innere Kohlenstoffatom und bei 30,54 ppm für die Methylgruppen. Bemerkenswerterweise zeigt die Ethineinheit ein zu tiefem Feld verschobenes Signal bei 166,42 ppm und ein weiteres bei 83,99 ppm. Im IR-Spektrum sind zwei Banden für die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bei 2137 cm^{-1} und 2058 cm^{-1} zu erkennen. Die Ergebnisse der spektroskopischen Charakterisierung deuteten auf einen erfolgreichen Verlauf der Reaktion hin. Die Konstitution von **12** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Gleichung II.8 zeigt den Reaktionsverlauf.



Gl.II.8

II.6.1 Diskussion der Kristallstruktur von **12**

Die Verbindung [Bis(trimethylsilyl)methyl](3,3-dimethyl-1-butylnyl)aluminiumbromid **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurde aus *n*-Hexan bei -15 °C über einen Zeitraum von zwei Tagen erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **II.9** zeigt die Molekülstruktur, und Tabelle **II.6** gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.7.1** bis **IX.7.5** des Anhangs.

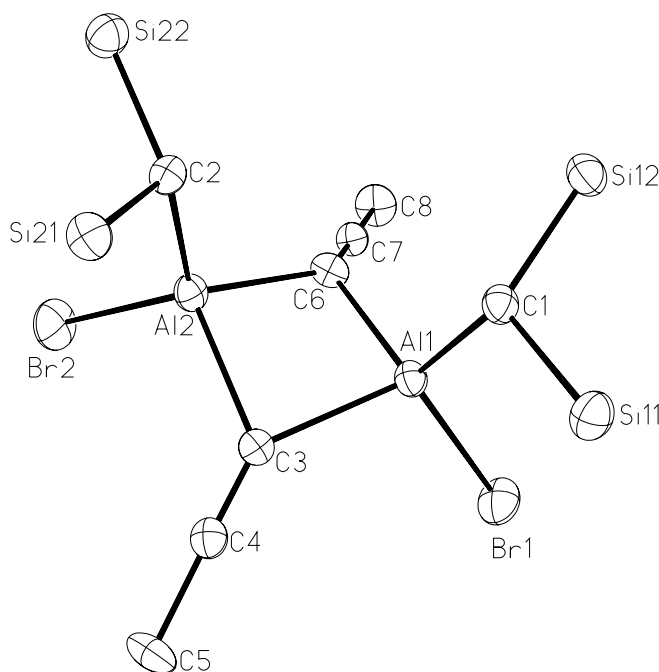


Abb.II.9 Darstellung eines Moleküls **12**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Atome C5 und C8 sind die zentralen Atome der *tert*-Butylgruppen. Die Methylgruppen an den Siliciumatomen sowie an C5 und C8 sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Ähnlich wie die Diorganylaluminiumalkinide besitzt Verbindung **12** eine dimere Struktur, wobei die Alkinid-Einheiten die verbrückenden Positionen einnehmen. Anders als erwartet, befinden sich beide Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen auf einer

Seite des Vierrings, während die Bromatome auf der andere Seite sind, so daß kein zentrosymmetrisches Dimer vorliegt. Daher nimmt der Vierring eine gefaltete-Form an. Die Bindungswinkel für $\text{Al1-C3-Al2} = 86,2^\circ$ und $\text{Al2-C6-Al1} = 86,4^\circ$ sind etwas kleiner als der ideale rechte Winkel. Die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen und den α -Kohlenstoffatomen im Ring sind mit 206 pm im normalen Bereich für Acetylenid-verbrückte Einheiten. Beide $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen besitzen mit 120 pm eine zu den zuvor besprochenen Verbindungen **6** und **7** vergleichbare Bindungslänge. Beide α -Kohlenstoffatome C3 und C6 der Alkinid-Einheiten sind, wie die Winkelsummen ($357,4^\circ$ für C6 und $354,8^\circ$ für C3) zeigen, nahezu ideal trigonal planar umgeben.

Tab.II.6 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [$^\circ$] der Atome (außer Wasserstoff) von **12**. Si* und Si** sind fehlgeordnete Siliciumatome

Bindungslängen			
Br1-Al1	228,9(1)	Al2-C6	205,0(4)
Br2-Al2	229,5(1)	Al2-C3	207,6(4)
Al1-C1	194,2(4)	C3-C4	119,7(6)
Al1-C3	205,1(4)	C4-C5	147,7(6)
Al1-C6	206,7(4)	C6-C7	120,4(5)
Al1-Al2	282,0(2)	C7-C8	147,4(6)
Al2-C2	194,5(4)		
Bindungswinkel			
C1-Al1-C3	114,6(2)	Si12-C1-Al1	113,5(2)
C1-Al1-C6	113,2(2)	Al1-C1-Si1*	109,3(4)
C3-Al1-C6	89,2(2)	Si2*-C2-Al2	115,1(5)
C1-Al1-Br1	117,5(1)	Si22-C2-Al2	114,7(2)
C3-Al1-Br1	108,6(1)	Si21-C2-Al2	112,9(2)
C6-Al1-Br1	109,9(1)	Si2**-C2-Al2	109,6(5)
C2-Al2-C6	113,2(2)	C4-C3-Al1	140,2(3)
C2-Al2-C3	113,4(2)	C4-C3-Al2	128,4(3)
C6-Al2-C3	89,0(2)	Al1-C3-Al2	86,2(2)
C2-Al2-Br2	118,7(1)	C3-C4-C5	179,2(4)
C6-Al2-Br2	108,6(1)	C7-C6-Al2	139,4(3)
C3-Al2-Br2	109,7(1)	C7-C6-Al1	131,6(3)
Si1**-C1-Al1	114,9(5)	Al2-C6-Al1	86,4(2)
Si11-C1-Al1	113,1(2)	C6-C7-C8	178,9(4)

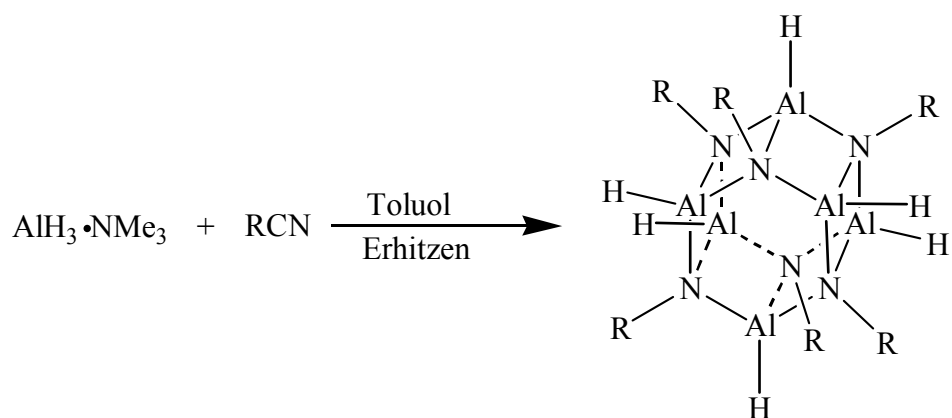
III Reaktionen von Nitrilen und Isonitrilen mit Diorganylaluminiumhydriden

III.1 Einleitung

Reaktionen von Verbindungen der Gruppe 13-Elemente mit Nitrilen und Isonitrilen sind schon lange bekannt, allerdings gibt es in der Literatur nur wenige Berichte über Hydroaluminierungsreaktionen.^[39-45] Im ersten Schritt sollten die Lewis-aciden Metallatome mit Nitrilen und Isonitrilen unter Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen reagieren, aus denen unterschiedliche Folgeprodukte entstehen können. Cyanidverbindungen $[X_2MCN]_n$ sind bekannt, deren Produkte von Donor-Acceptor-stabilisierten Monomeren^[46] bis zu einer Vielzahl von Oligomeren^[47-51] reichen. Weiterhin entstehen bei den Reaktionen von Trialkylmetallverbindungen mit Nitrilen und Isonitrilen dimere Verbindungen der allgemeinen Formel $[X_2MNCR_2]$ mit einem M_2N_2 Heterocyclus im Zentrum.^[52-56]

Dementsprechend ergibt die Reaktion von $AlMe_3$ mit $MeCN$ bei 80 °C die dimere Verbindung $[Me_2Al(NCMe_2)]_2$,^[52,53] während beim Erhitzen des $Et_3GaNC\text{-}tert\text{-}Bu$ -Komplexes C_2H_4 entweicht und $[Et_2GaNCH\text{-}tert\text{-}Bu]_2$ gebildet wird. Offensichtlich entsteht hier unter β -Eliminierung intermediär ein Galliumhydrid, in dessen Ga-H-Bindung sich eine CN-Dreifachbindung inseriert. Diese Reaktion verläuft mit allen Trialkylgallanen R_3Ga , wenn R größer als Methyl ist.^[41]

Die Gruppe von Roesky setzte Nitrile $N\equiv C\text{-}R$ ($R = Ph, p\text{-}MeC_6H_4, p\text{-}CF_3C_6H_4$) mit $AlH_3\cdot NMe_3$ im Verhältnis 1 : 1 in Toluol um. Die Mischungen wurden für wenige Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei eine zweifache Hydroaluminierung an jeder Nitrilgruppe eintrat.^[57] Eine molekulare hexagonale Trommel wurde gebildet und röntgenographisch charakterisiert. Diese Verbindungen enthalten zwei planare Sechsringe, die abwechselnd aus Aluminium- und Stickstoffatomen bestehen und mit einander verknüpft sind. Reaktionsgleichung **III.1** zeigt den Verlauf dieser Umsetzungen.



Gl.IV.1

In unserer Arbeitsgruppe gelang die Insertion eines Isonitrilkohlenstoffatoms in eine Al-Al-Bindung bei der Umsetzung von Phenyl- und *tert*-Butylisocyanid mit Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) im Verhältnis 1 : 1.^[47,58] Durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit einem der dreifach koordinierten Al-Atome entsteht schließlich ein dreigliedriger Heterozyklus (**Abb.III.1**), der bis 100 °C in Lösung keinen schnellen Austausch zwischen drei- und vierfach-koordinierten Aluminiumatomen erkennen lässt. Die Umsetzung des Dialans mit Phenylisocyanid im Verhältnis 1 : 2 ergibt die in Abbildung **III.1** beschriebene bicyclische Verbindung.

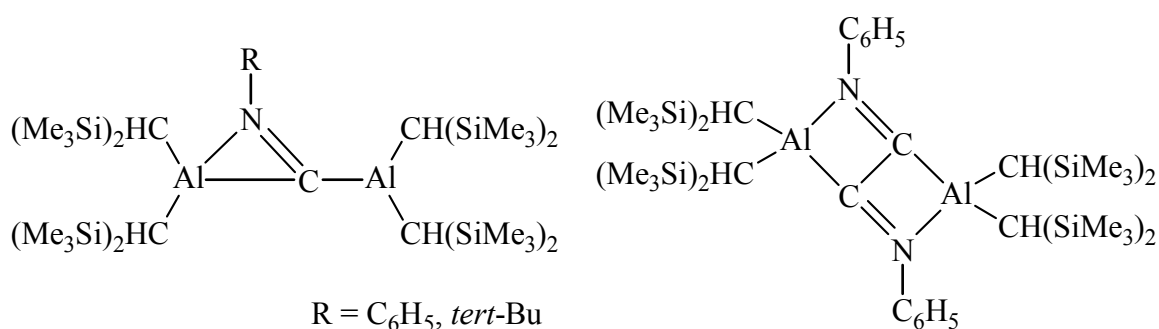


Abb.III.1 Produkte aus der Insertion von Isonitril-Molekülen in die Al-Al Bindung

Unerwarteterweise führte die Umsetzung des Dialans mit dem *tert*-Butylisocyanid im Verhältnis 1 : 2 zu einem Dialkylaluminiumcyanid. Diese Verbindung zeigte im Festkörper eine trimere Struktur, während aufgrund der kryoskopischen Molmassenbestimmung in Benzol das Vorliegen dimerer Formeleinheiten formuliert

wurde. Diese Verbindung zeigt ein ungewöhnliches NMR-Spektrum, in dem jeweils drei Signale für die SiMe₃- und Methingruppen im Verhältnis 1 : 2 : 1 beobachtet werden, was durch das Fehlen eines Inversionszentrum im Molekül erklärt wurde.

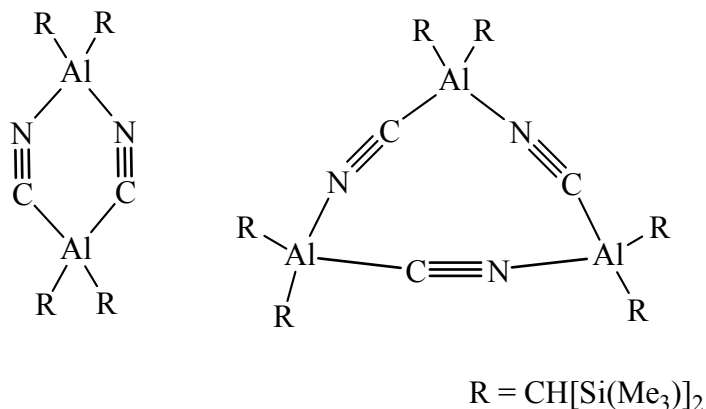


Abb.III.2 Struktur der Verbindung (R₂AlCN)₃ [R = CH(SiMe₃)₂] im festen Zustand (rechts) und postulierte Struktur in Lösung (links)

III.2 Umsetzung von Benzonitril mit Diethyl- **2** und Di(*tert*-butyl) aluminiumhydrid **3**

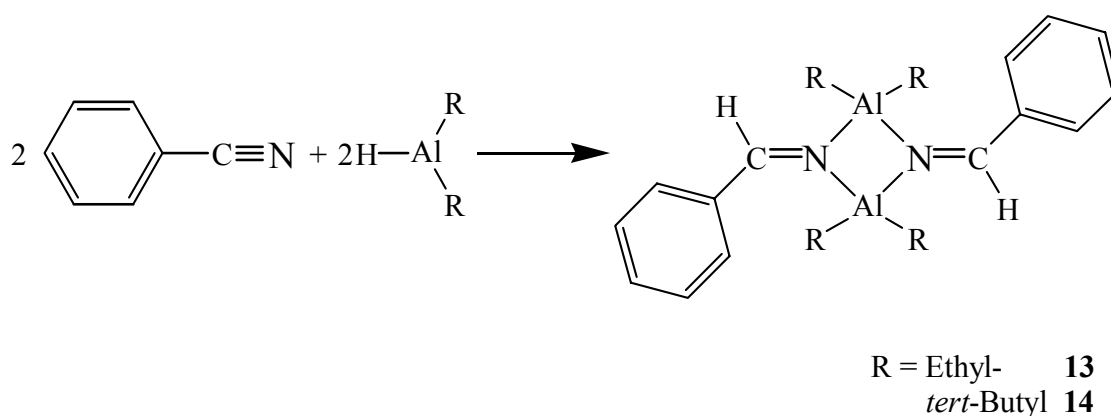
Wir setzten Benzonitril mit Diethylaluminiumhydrid **2** im Verhältnis 1 : 1 in *n*-Pentan bei Raumtemperatur um, wobei sich die Lösung leicht gelb färbte. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und der verbleibende gelbliche Feststoff wurde sorgfältig im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung des Produktes wurde mehrmals aus Toluol umkristallisiert, weshalb die Ausbeute mit 45 % recht niedrig ausfällt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte keine Resonanz für Hydridwasserstoffatome, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutete. Im Alkylbereich traten ein Quartett bei 0,46 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 8,2 Hz und drei Triplets bei 1,29; 1,32 und 1,42 ppm im Verhältnis 1 : 3 : 1 mit gleichen Kopplungskonstanten auf. Diese Signale werden den Methylen- und Methylatomen der Ethylgruppe zugeschrieben. Weiterhin beobachtet man zwei Multipletts im Aromatenbereich bei 7,05 und 7,48 ppm. Bemerkenswerterweise treten zwei Signale bei tiefen Feld bei 8,81 und 8,84 ppm im Verhältnis 2 : 1 auf. Beide Resonanzen lassen sich Iminprotonen zuschreiben und werden von uns als charakteristische

Signale für die Produkte von Hydroaluminierungsreaktionen an Benzonitril angesehen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte eine dimere Verbindung **13** mit einem Inversionszentrum. Verbindung **13** schmilzt bei 65 °C.

Die Aufspaltung der Resonanzen von Methyl- und Iminprotonen war möglicherweise auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen *cis/trans*-Isomeren in Lösung zurückzuführen. Wir führten daher eine Hochtemperatur-NMR-Messung durch. Bei 320 K zeigte das ¹H-NMR-Spektrum keine Änderung im Vergleich zur Raumtemperatur. Bei 340 K tritt Koaleszenz für die beiden Signale bei 8,87 und 8,88 ppm auf. Bei 360 K fallen beide Signale zusammen und ergeben eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 8,90 ppm. Auch die drei Triplets der Methylprotonen fallen bei 360 K zusammen und ergeben ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von 1,25 ppm. Das Quartett der Methylenwasserstoffatome zeigte eine Veränderung der chemischen Verschiebung von 0,46 ppm bei Raumtemperatur auf 0,37 ppm bei 360 K. Die Kopplungskonstante bleibt mit 8,1 Hz unverändert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt das Spektrum reversibel die ursprünglichen Signale. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum läßt sich bei verschiedenen Temperaturen das Isomerengleichgewicht nachweisen. Während bei 360 K ein einziges Produkt mit den chemischen Verschiebungen von 0,28 und 9,49 ppm für die Ethylgruppen bzw. 129,1; 132,5 und 137,8 ppm für die Benzolringe sowie für die Imingruppe das Signal bei 175,0 ppm zu sehen ist, zeigt das bei Raumtemperatur gemessene Spektrum ein breites Signal bei 0,40 ppm für die CH₂-Gruppe und drei Signalen bei 9,8; 9,9 und 10,0 ppm für die CH₃-Gruppen. Die Signale des Benzolringes zeigen eine doppelte Aufspaltung bei 132,6 und 132,6 sowie 137,2 und 137,3 ppm. Lediglich das Signal bei 129,1 ppm (360 K) spaltet bei Raumtemperatur in vier Signale bei 129,0; 129,0; 129,1 und 129,4 ppm auf. Das Spektrum zeigt daneben zwei Signale bei 174,9 und 175,3 ppm für die Imingruppe.

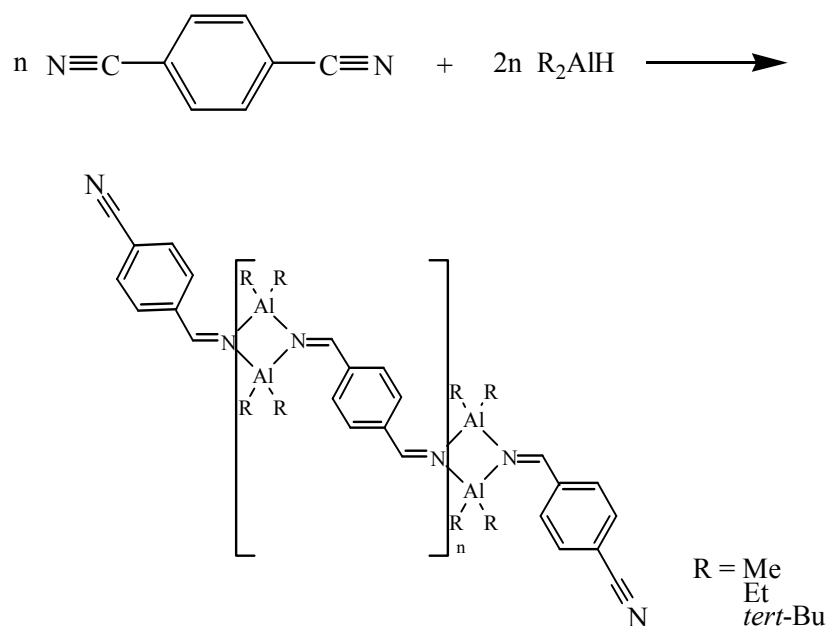
Das Produkt aus der Umsetzung von Benzonitril mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in *n*-Pentan zeigt kein derartiges Verhalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Reaktionskontrolle ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, das die für die Imingruppe charakteristische Resonanz bei tiefem Feld bei 9,1 ppm und ein Singulett bei 1,3 ppm für die *tert*-Butylgruppen im Verhältnis 1 : 18 zeigte. Daneben traten im Spektrum zwei Multipletts im Aromatenbereich bei 7,1 und 7,5 ppm im Verhältnis von 2 : 3 auf. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind lediglich die Signale einer einzigen Verbindung zu sehen. Die *tert*-Butylgruppe zeigt zwei Signale bei 17,4 ppm für das

innere Kohlenstoffatom und 32,8 ppm für die Methylgruppen. Für die Phenylgruppe sind vier Signale bei 129,1; 129,3; 133,3 und 136,5 zu sehen. Die Imingruppe zeigte eine chemische Verschiebung von 177,0 ppm. Auch hier bestätigt die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen einer dimeren Verbindung **14** mit einem Inversionszentrum. Die Diskussion der Kristallstrukturen beider Verbindungen **13** und **14** erfolgt im nächsten Abschnitt. Die Reaktionsgleichung **III.2** zeigt die beiden Umsetzungen und die daraus entstandenen dimeren Verbindungen.



Gl.III.2

In gleicher Weise führten wir die Hydroaluminierung von Tetracyanoethylen und Benzol-1,4-dicarbonitril durch, erhielten jedoch immer schwerlösliche Produkte, die nicht weiter zu bearbeiten waren. Wahrscheinlich bilden sie polymere Verbindungen. Ein möglicher Reaktionsverlauf für die Hydroaluminierung von Benzol-1,4-dicarbonitril ist in Reaktionsgleichung **III.3** dargestellt.



Gl.III.3

III.2.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **13** und **14**

Die Verbindung Diethyl(phenylimin)aluminium **13** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Di(*tert*-butyl)(phenylimin)aluminium **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle beider Verbindungen wurde aus *n*-Pentan durch langsames Abkühlen auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ über den Zeitraum von einem Tages erhalten. Dabei entstanden farblose bis leicht gelbliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von Verbindung **13** und gelbe Kristalle von Verbindung **14**. Die Abbildungen **III.3** und **III.4** zeigen die Molekülstrukturen von **13** und **14** und die Tabellen **III.1** und **III.2** geben die dazu gehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.8.1** bis **IX.8.4** sowie **IX.9.1** bis **IX.9.4** des Anhangs.

Wie schon im Abschnitt **III.2** erwähnt, bilden beide Verbindungen dimere Moleküle, in denen die Aluminiumatome über zwei Stickstoffatome miteinander verknüpft sind. Beide Dimere besitzen ein Inversionszentrum in der Mitte des Al_2N_2 Vierrings. Ähnlich wie in **7** und **8** sind die Aluminiumatome tetraedrisch von zwei Ethyl- bzw. zwei *tert*-Butylgruppen und zwei Imingruppen umgeben. Die Al-N-Bindungslängen betragen 192,8 pm und 194,9 pm für **13** bzw. 196,3 und 195,2 pm

für **14**. Sie sind in etwa um 10 pm kürzer als diejenigen der Verbindungen **6** und **7**. Die Bindungslängen der Doppelbindungen zwischen N-C11 = 127,6 pm in Verbindung **13** und N-C1 = 127,5 pm in **14** liegen im normalen Bereich von Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Winkel innerhalb der Vierringe betragen N-Al-N' = 84,2° und Al-N-Al' = 95,7° für Verbindung **13** und N'-Al-N = 82,73° und Al'-N-Al = 97,27° für **14**. Die Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen des Benzolrings und den N=C-Doppelbindungen betragen N-C11-C12 = 127,9° für **13** und N1-C1-C2 = 128,7° für **14**.

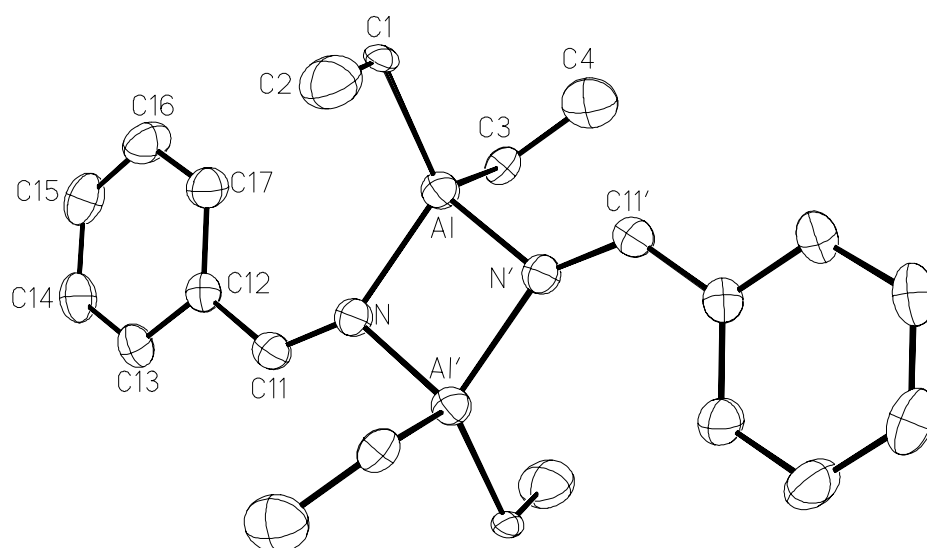


Abb.III.3 Darstellung eines Moleküls von **13**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

Tab.III.1 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **13**.

Bindungslängen			
Al-N	192,8(3)	C3-C4	142,4(5)
Al-N'	194,9(2)	C11-C12	147,3(4)
Al-C3	203,3(3)	C12-C13	138,4(4)
Al-C1	204,9(3)	C12-C17	139,1(4)
Al-Al'	287,6(2)	C13-C14	139,0(4)
N-C11	127,6(4)	C14-C15	137,7(5)
N-Al'	194,9(2)	C15-C16	138,2(5)
C1-C2	143,7(5)	C17-C16	139,4(4)

Bindungswinkel			
N-Al-N'	84,2(1)	C4-C3-Al	113,5(2)
N-Al-C3	113,9(1)	N-C11-C12	127,9(3)
N'-Al-C3	110,6(1)	C13-C12-C17	118,9(3)
N-Al-C1	114,9(1)	C13-C12-C11	118,3(3)
N'-Al-C1	108,3(1)	C17-C12-C11	122,8(3)
C3-Al-C1	119,1(1)	C12-C13-C14	121,0(3)
C11-N-Al	138,4(2)	C15-C14-C13	119,7(3)
C11-N-Al'	125,4(2)	C14-C15-C16	120,2(3)
Al-N-Al'	95,7(1)	C12-C17-C16	120,2(3)
C2-C1-Al	114,4(2)	C15-C16-C17	120,0(3)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: 1 -x,-y,-z+1

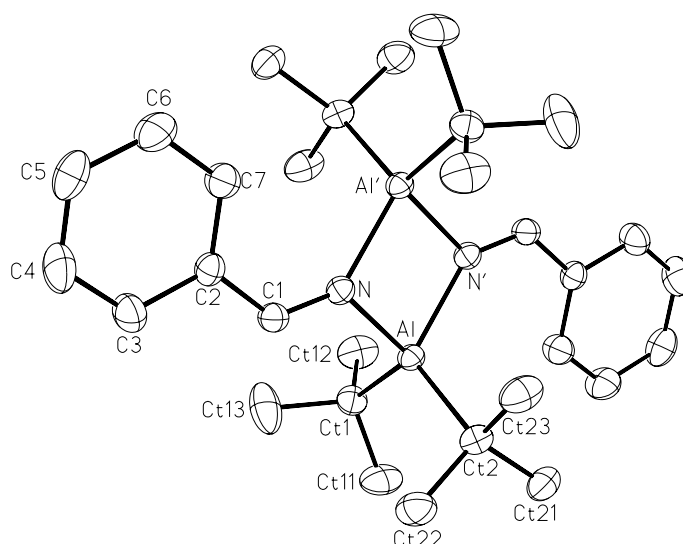


Abb.III.4 Darstellung eines Moleküls von **14**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

Tab.III.2 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **14**. (CT =inneres Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppen)

Bindungslängen			
Al-N'	195,2(1)	C3-C4	137,9(2)
Al-N	196,3(1)	C4-C5	137,9(2)
Al-CT2	201,6(1)	C5-C6	138,1(2)
Al-CT1	203,4(1)	C6-C7	137,7(2)
Al-Al'	293,93(7)	CT1-CT13	152,7(2)
N-C	127,5(2)	CT1-CT12	153,0(2)
N-Al'	195,2(1)	CT1-CT11	153,6(2)
C1-C2	146,6(2)	CT2-CT21	152,8(2)
C2-C7	138,7(2)	CT2-CT23	153,2(2)
C2-C3	139,3(2)	CT2-CT22	153,7(2)

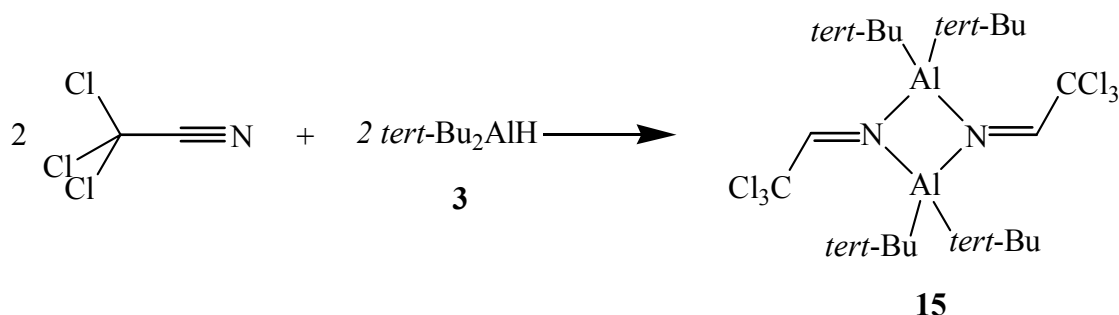
Bindungswinkel			
N'-Al-N	82,73(4)	C4-C5-C6	119,8(1)
N'-Al-CT2	112,19(5)	C7-C6-C5	120,0(1)
N-Al-CT2	107,47(5)	C6-C7-C2	120,7(1)
N'-Al-CT1	118,38(5)	CT13-CT1-CT12	107,4(1)
N-Al-CT1	112,91(5)	CT13-CT1-CT11	107,4(1)
CT2-Al-CT1	117,48(5)	CT12-CT1-CT11	106,0(1)
C1-N-Al'	138,01(9)	CT13-CT1-Al	108,6(1)
C1-N-Al	124,69(8)	CT12-CT1-Al	115,39(9)
Al'-N-Al	97,27(4)	CT11-CT1-Al	111,51(9)
N-C1-C2	128,7(1)	CT21-CT2-CT23	107,5(1)
C7-C2-C3	118,6(1)	CT21-CT2-CT22	107,7(1)
C7-C2-C1	123,3(1)	CT23-CT2-CT22	107,2(1)
C3-C2-C1	118,0(1)	CT21-CT2-Al	115,10(9)
C4-C3-C2	120,4(1)	CT23-CT2-Al	109,37(8)
C3-C4-C5	120,1(1)	CT22-CT2-Al	109,60(9)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieeoperation erzeugt: $-x+1/2, -y+1/2, -z$

III.3 Umsetzung von Trichlorcarbonitril mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3**

Trichlorcarbonitril ist eine interessante Ausgangsverbindung für Hydroaluminierungsreaktionen, da es drei funktionellen C-Cl-Bindungen besitzt, die leicht Folgereaktionen ermöglichen sollten. So könnte zum Beispiel die Umsetzung mit Butyllithium unter Abspaltung von LiCl zu einer neuen Produktpalette von aluminiumorganischen Verbindungen führen. Die Umsetzung von Trichlorcarbonitril mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid erfolgte in *n*-Pentan bei Raumtemperatur. Dabei färbte sich die Lösung gelb, und es fiel in geringer Menge ein schwarzer Niederschlag aus, bei dem es sich um Zersetzungsprodukte handelte. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle wurde in Toluol-*d*₈ aufgenommen. Sie zeigte neben vielen weiteren Signalen, zwei Signale hoher Intensität mit chemischen Verschiebungen von 1,08 ppm und 8,11 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 18 : 1. Dies deutete auf eine vollständige Hydroaluminierung der Nitrilgruppen hin. Die Isolierung der neuen Verbindung in reiner Form gelang uns jedoch nicht. Einige Kristalle bildeten sich im NMR-Röhrchen nach längerer Lagerung bei -50 °C. Daher konnte weder die Ausbeute bestimmt noch eine weitere Charakterisierung durchgeführt werden. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte unsere Annahme und ergab ähnlich wie für die Verbindungen im Abschnitt **III.2** eine dimere Verbindung

mit zentralem Al_2N_2 -Heterocyclus. Die Reaktionsgleichung **III.4** zeigt einen idealisierten Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.III.4

III.3.1 Diskussion der Kristallstruktur von **15**

Die Verbindung Di(*tert*-butyl)(trichlormethylimin)aluminium **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei dimeren Molekülen pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol- d_8 durch langsames Abkühlen auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von mehreren Tagen erhalten. Dabei entstanden gelborange, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **III.5** zeigt die Molekülstruktur von **15** und Tabelle **III.3** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.10.1** bis **IX.10.4** des Anhangs.

Verbindung **15** nimmt eine ähnliche Struktur wie die Verbindungen **13** und **14** an. Die Aluminium-Stickstoff-Abstände ($\text{Al-N} = 196,7$ und $\text{Al-N}' = 200,4\text{ pm}$) sind im Vergleich zu den Verbindungen **13** und **14** geringfügig verlängert. Die Bindungslänge $\text{N-C1} = 125,1\text{ pm}$ liegt im normalen Bereich für Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen und ähnelt denen in **13** und **14**. Auch die Chlor-Kohlenstoff-Abstände liegen mit 176 pm im normalen Bereich.

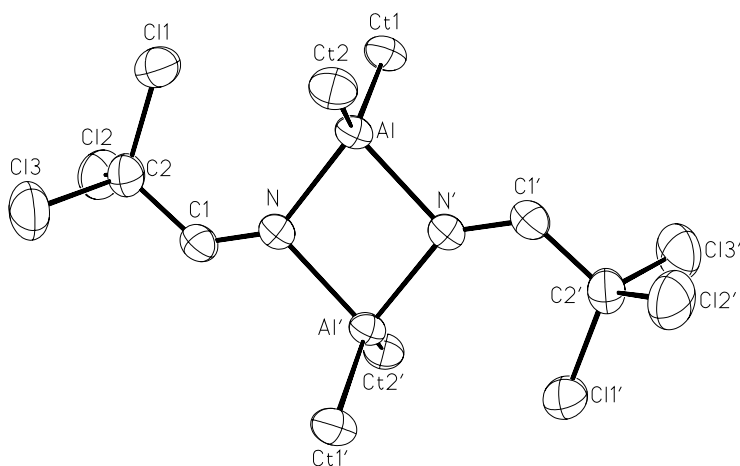


Abb.III.5 Darstellung des Moleküls **15**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = innere Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen. Die Methylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

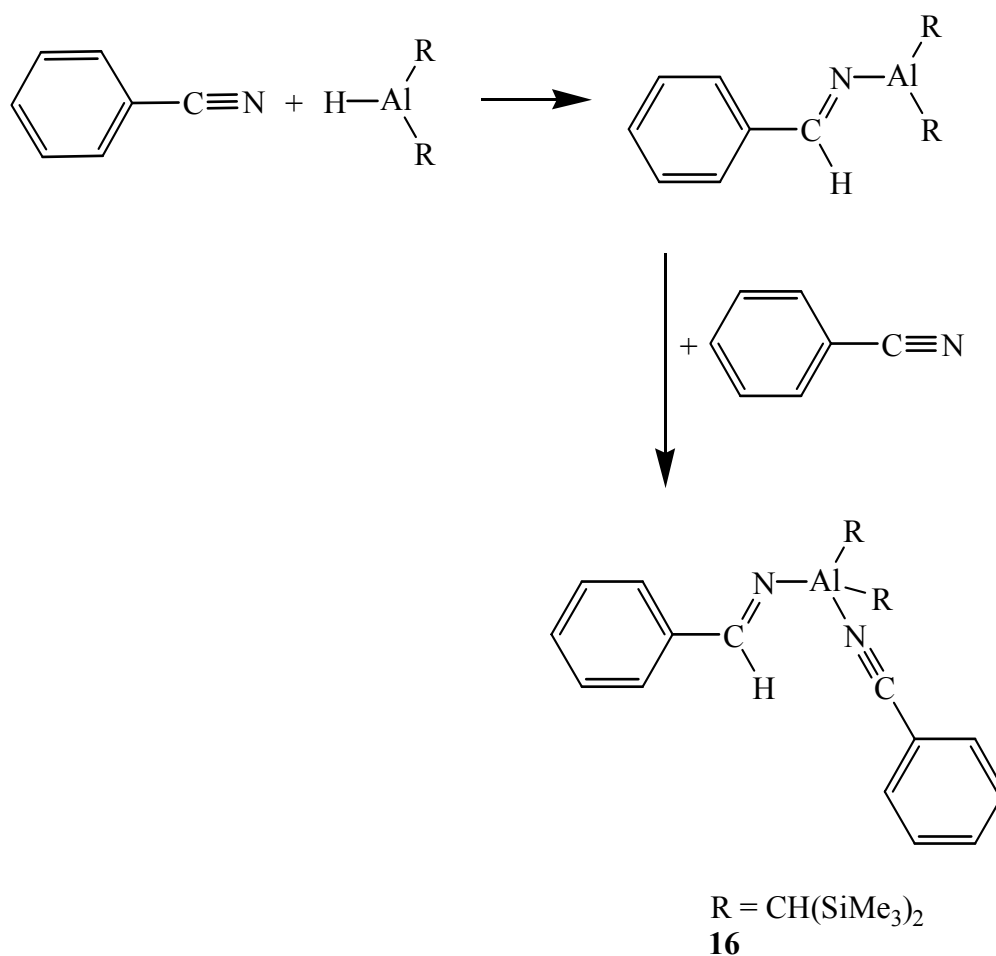
Tab.III.3 Ausgewählte Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **15**. Ct = Kohlenstoffatome von *tert*-Butylgruppen.

Bindungslängen			
Al-N	196,7(2)	C2-Cl3	176,6(3)
Al-N'	200,4(2)	C2-Cl2	177,0(3)
Al-CT2	202,0(2)	CT1-CT11	152,7(3)
Al-CT1	202,0(2)	CT1-CT13	153,4(3)
N-C1	125,1(3)	CT1-CT12	153,7(4)
N-Al'	200,4(2)	CT2-CT22	153,3(4)
C1-C2	151,7(3)	CT2-CT23	153,5(4)
C2-Cl1	175,8(3)	CT2-CT21	154,1(4)
Bindungswinkel			
N-Al-N'	81,34(8)	Cl1-C2-Cl2	109,7(2)
N-Al-CT2	113,23(9)	Cl3-C2-Cl2	109,4(1)
N'-Al-CT2	106,84(9)	CT11-CT1-CT13	107,7(2)
N-Al-CT1	113,59(9)	CT11-CT1-CT12	107,9(2)
N'-Al-CT1	107,12(9)	CT13-CT1-CT12	106,5(2)
CT2-Al-CT1	125,0(1)	CT11-CT1-Al	111,5(2)
C1-N-Al	138,3(2)	CT13-CT1-Al	112,6(2)
C1-N-Al'	123,0(2)	CT12-CT1-Al	110,3(2)
Al-N-Al'	98,66(8)	CT22-CT2-CT23	107,1(2)
N-C1-C2	127,5(2)	CT22-CT2-CT21	106,7(2)
C1-C2-Cl1	113,3(2)	CT23-CT2-CT21	107,8(2)
C1-C2-Cl3	107,7(2)	CT22-CT2-Al	110,5(2)
Cl1-C2-Cl3	109,3(2)	CT23-CT2-Al	111,4(2)
C1-C2-Cl2	107,0(2)	CT21-CT2-Al	113,0(2)

Die durch ein bzw. zwei Apostroph gekennzeichneten Atome wurden durch folgende Symmetrieoperationen erzeugt: $-x+2, -y, -z+1$ und $-x+1, -y, -z$

III.4 Umsetzung von Benzonitril mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid in den Verhältnissen von 1 : 1 und 1 : 2

Um die Wirkung von sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die Reaktivität des Aluminiumhydrids zu untersuchen, führten wir die Hydroaluminierung von Benzonitril mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid durch. Wir hofften, daß das Produkt wegen der großen Liganden am Aluminiumatom eine monomere Struktur annimmt. Beide Edukte wurden, wie in Abschnitt **III.2** beschrieben, zunächst im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigte die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle eine vollständige Reaktion an. Allerdings hatte sich ein Gemisch aus mehreren Produkten gebildet, das nicht durch Umkristallisieren aufzutrennen war. Erst eine Umsetzung von Alan und Nitril im Verhältnis 1 : 2 führte zur Bildung eines einheitlichen Produktes, das im ^1H -NMR-Spektrum Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von $-0,80$ ppm und $0,29$ ppm in einem Verhältnis von 2 : 36 für die Bis(trimethylsilyl)methylgruppe zeigte. Weiterhin beobachtete man ein Singulett bei $9,73$ ppm in dem für Vinylische Protonen üblichen Bereich. Für den Phenylring zeigte das Spektrum drei Multipletts mit chemischen Verschiebungen von $6,43$ bis $7,87$ ppm. Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Lösung in *n*-Hexan auf -40 °C erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte wie erwartet, eine erfolgreiche Hydroaluminierungsreaktion, wobei ein nicht-hydroaluminiertes Molekül des Benzonitrils dativ an das Aluminiumatom gebunden ist. Die Reaktionsgleichung **III.5** zeigt den Verlauf dieser Umsetzung. Es wurden keine Kristalle des unkoordinierten Produkts erhalten.



GL.III.5

III.4.1 Diskussion der Kristallstruktur von **16**

Die Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)methyl](phenylimin)aluminiumbenzonitril **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von mehreren Tagen erhalten. Dabei entstanden farblose bis leicht gelbliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle **16**. Die Abbildung **III.6** zeigt die Molekülstruktur von **16** und die Tabelle **III.4** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.11.1** bis **IX.11.4** des Anhangs.

Verbindung **16** besitzt zwei verschiedene Arten von Aluminium-Stickstoff-Bindungen. Eine resultiert aus der Hydroaluminierungsreaktion und verbindet das

Aluminiumatom mit der N=C-Doppelbindung. Die zweite repräsentiert eine Donor-Akzeptor-Bindung über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit dem leeren p_z -Orbital des Aluminiumatoms. Die erste Bindung ergibt einen Abstand Al-N1 von 182,2 pm, der im Vergleich zu den dimeren Verbindungen **13** und **14** deutlich verkürzt ist. Die N=C-Doppelbindungslänge liegt mit N1-C5 = 125,3 pm im normalen Bereich. Der Aluminium-Stickstoff-Abstand der Donor-Akzeptor-Bindung beträgt Al-N2 = 201,6 pm. Die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms läßt sich am besten als verzerrt tetraedrisch beschreiben.

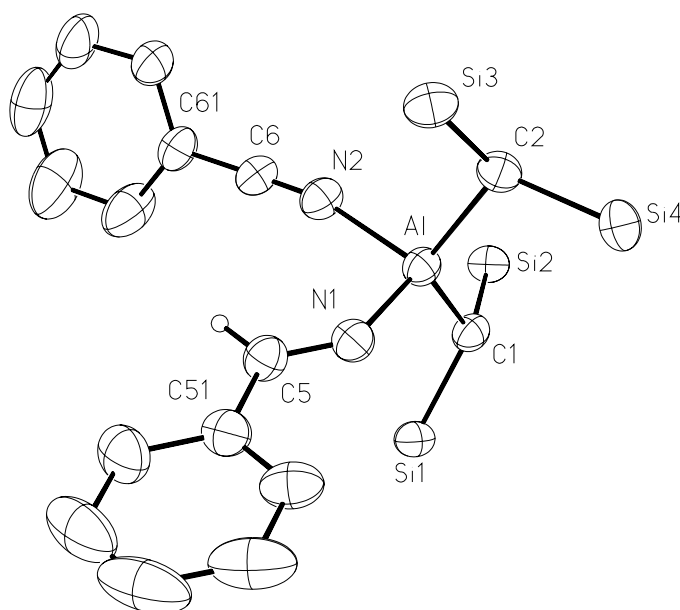


Abb.III.6 Darstellung eines Moleküls von **16**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Methylgruppen an den Siliciumatomen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

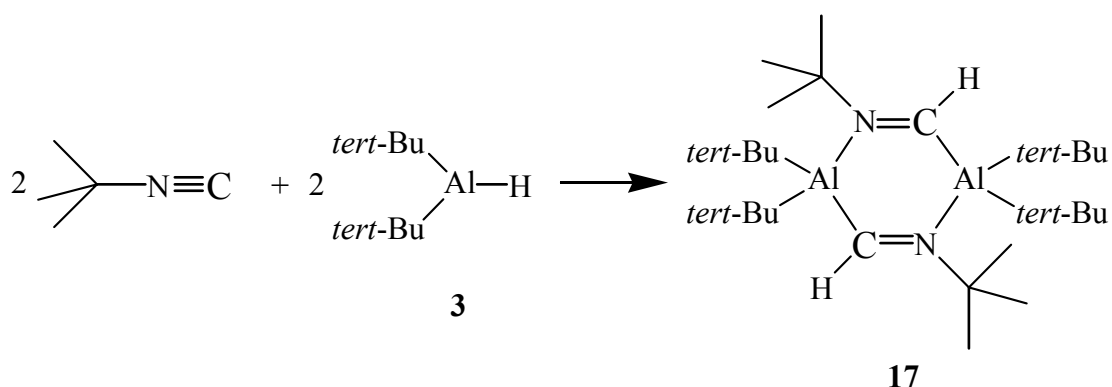
Tab.III.4 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **16**.

Bindungslängen			
Al-N1	182,2(2)	C64-C65	135,7(6)
Al-C2	197,7(2)	C65-C66	138,5(4)
Al-C1	198,1(2)	C1-Si2	186,6(2)
Al-N2	201,6(2)	C1-Si1	186,6(2)
N1-C5	125,3(3)	Si1-C13	187,0(3)
C5-C51	148,5(3)	Si1-C12	187,4(2)

C51-C52	138,2(4)	Si1-C11	187,2(2)
C51-C56	138,7(4)	Si2-C22	186,1(3)
C52-C53	138,5(4)	Si2-C21	186,7(3)
C53-C54	136,6(6)	Si2-C23	187,0(2)
C54-C55	135,5(6)	C2-Si4	186,4(2)
C55-C56	139,1(5)	C2-Si3	186,5(3)
N2-C6	114,0(3)	Si3-C32	186,9(3)
C6-C61	142,9(3)	Si3-C31	186,9(3)
C61-C62	136,3(4)	Si3-C33	187,4(3)
C61-C66	138,3(4)	Si4-C41	186,7(3)
C62-C63	138,0(4)	Si4-C43	187,4(3)
C63-C64	134,4(5)	Si4-C42	187,9(3)
Bindungswinkel			
N1-Al-C2	109,52(9)	Si1-C1-Al	112,9(1)
N1-Al-C1	114,13(9)	C1-Si1-C13	113,2(1)
C2-Al-C1	122,0(1)	C1-Si1-C12	111,1(1)
N1-Al-N2	100,68(8)	C13-Si1-C12	107,0(1)
C2-Al-N2	107,26(9)	C1-Si1-C11	110,9(1)
C1-Al-N2	100,25(9)	C13-Si1-C11	105,7(1)
C5-N1-Al	138,5(2)	C12-Si1-C11	108,4(1)
N1-C5-C51	124,5(2)	C22-Si2-C1	111,3(1)
C52-C51-C56	119,2(3)	C22-Si2-C21	105,9(1)
C52-C51-C5	120,6(2)	C1-Si2-C21	112,9(1)
C56-C51-C5	120,2(3)	C22-Si2-C23	106,7(1)
C51-C52-C53	119,9(3)	C1-Si2-C23	112,9(1)
C54-C53-C52	120,4(4)	C21-Si2-C23	106,4(1)
C55-C54-C53	120,2(3)	Si4-C2-Si3	115,1(1)
C54-C55-C56	120,6(4)	Si4-C2-Al	109,9(1)
C51-C56-C55	119,6(4)	Si3-C2-Al	113,1(1)
C6-N2-Al	166,1(2)	C2-Si3-C32	112,1(1)
N2-C6-C61	179,1(3)	C2-Si3-C31	113,8(1)
C62-C61-C66	120,4(3)	C32-Si3-(31	105,8(1)
C62-C61-C6	120,5(2)	C2-Si3-C33	110,9(1)
C66-C61-C6	119,2(3)	C32-Si3-C33	108,9(1)
C61-C62-C63	119,6(3)	C31-Si3-C33	104,6(2)
C64-C63-C62	120,5(4)	C2-Si4-C41	110,6(1)
C63-C64-C65	120,6(3)	C2-Si4-C43	112,2(1)
C64-C65-C66	120,5(4)	C41-Si4-C43	107,7(2)
C61-C66-C65	118,5(4)	C2-Si4-C42	114,6(1)
Si2-C1-Si1	116,1(1)	C41-Si4-C42	106,8(1)
Si2-C1-Al	114,5(1)	C43-Si4-C42	104,2(1)

III.5 Umsetzung von *tert*-Butylisonitril mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3**

tert-Butylisonitril ist im Hinblick auf seine funktionelle Gruppe isoelektronisch zu Benzonitril und stellt daher eine interessante Ergänzung für die Untersuchungen zur Reaktivität und zu den Eigenschaften dieser Verbindungen dar. Setzt man *tert*-Butylisonitril in *n*-Hexan mit dem Aluminiumhydrid **3** bei Raumtemperatur um, so färbt sich die Lösung nach einiger Zeit leicht gelb. Die Reaktion wird nach einigen Stunden abgebrochen und eine ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle aufgenommen. Das Spektrum zeigt drei Signale im Verhältnis von 1 : 9 : 18 mit den chemischen Verschiebungen von 9,8, 1,2 und 1,1 ppm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum sorgfältig getrocknet. Der verbleibende farblose Feststoff wurde danach in wenig *n*-Hexan aufgenommen und bei –15 °C über mehrere Tage umkristallisiert. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Produkt einer Insertionsreaktion, bei der das Aluminiumatom und das Wasserstoffatom an das terminale Kohlenstoffatom des Isonitrils gebunden sind. Diese Verbindung bildet durch Dimerisierung einen Sechsring aus. Die Reaktionsgleichung **III.6** verdeutlicht den Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.III.6

III.5.1 Diskussion der Kristallstruktur von **17**

Die Verbindung Di(*tert*-butyl)(*tert*-butylisoimin)aluminium **17** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von mehreren Tagen erhalten. Dabei entstanden farblose bis leicht gelbliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Abbildung **III.7** zeigt die Molekülstruktur von **17**, und die Tabelle **III.5** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.12.1** bis **IX.12.4** des Anhangs.

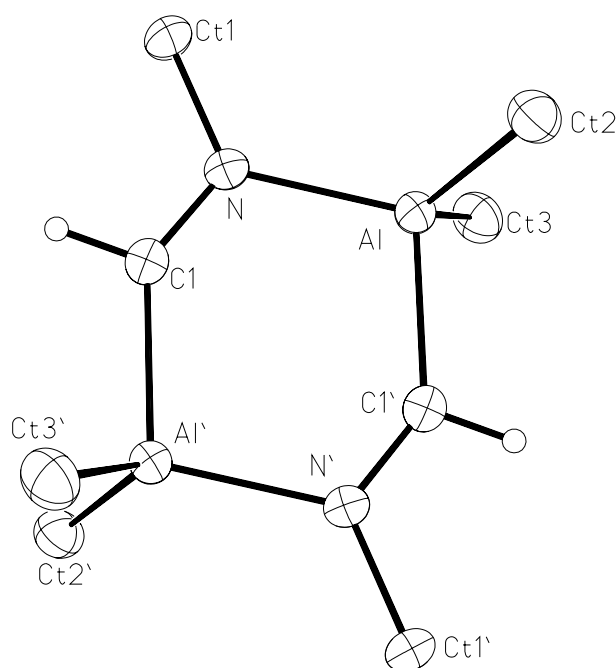


Abb.III.7 Darstellung eines Moleküls von **17**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein (Ct = innere C-Atome der *tert*-Butylgruppen). Die Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Wie schon im Abschnitt **III.4** erwähnt, bildet Verbindung **17** eine dimere Struktur in Form eines sechsgliedrigen Heterocyclus. **17** bildet sich unter Insertion des terminalen Kohlenstoffatoms des Isonitrils in die Al-H-Bindung von **3**, so daß Aluminium und Wasserstoff geminal an dieses Kohlenstoffatom binden. Die Dimerisierung erfolgt über eine dative Bindung, indem das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms mit den leerem Orbital am Aluminium eine Wechselwirkung eingeht. Alle Bindungslängen liegen im normalen Bereich und benötigen keine weitere Diskussion. Das Stickstoffatom ist in einer planaren Umgebung von den Atomen CT1, C1 und Al dreifach koordiniert, dies bestätigt die Winkelsumme von $359,8^\circ$. Der Sechsring ist nahezu ideal planar, wie die Torsionswinkel $\text{Al}'\text{-C1-N-Al} = -3,3^\circ$ und $\text{C1}'\text{-Al-N-C1} = 2,2^\circ$ belegen.

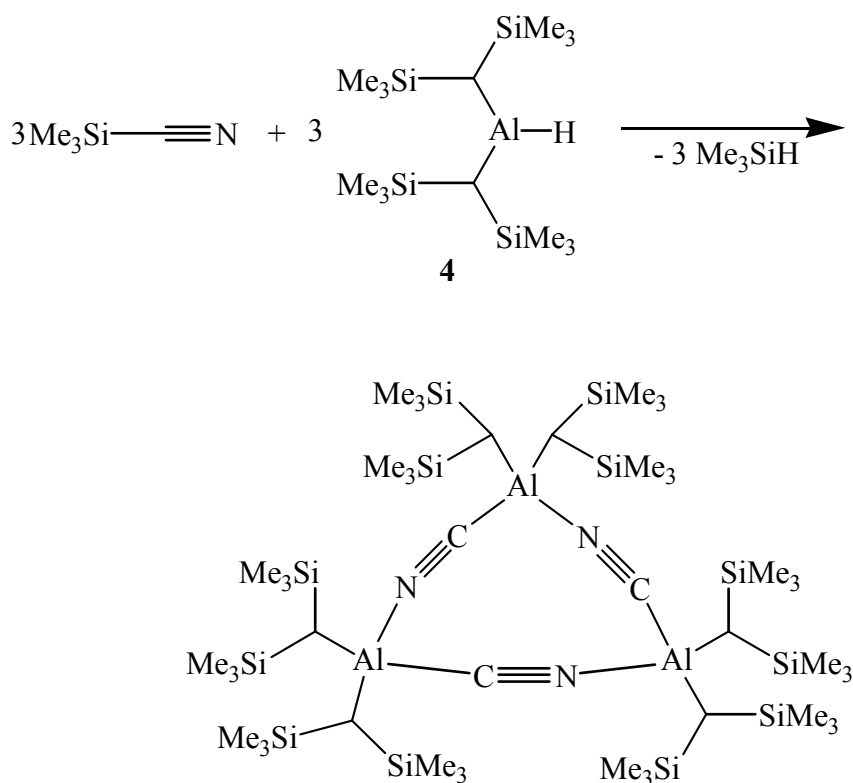
Tab.III.5 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [$^\circ$] (außer Wasserstoff) für **17**.

Bindungslänge			
Al-N	197,7(2)	C11-CT11	151,8(4)
Al-CT2	202,0(2)	C11-CT12	152,6(3)
Al-CT3	202,4(2)	CT2-CT23	152,6(3)
Al-C1'	203,8(2)	CT2-CT21	153,5(3)
C1-N	128,5(2)	CT2-CT22	153,8(3)
C1-Al'	203,8(2)	CT3-CT31	151,4(3)
N-CT1	152,8(2)	CT3-CT33	151,8(3)
CT1-C13	150,8(4)	CT3-CT32	155,2(4)
Bindungswinkel			
N-Al-CT2	112,87(8)	CT11-CT1-N	110,0(2)
N-Al-CT3	114,36(9)	CT12-CT1-N	108,6(2)
CT2-Al-CT3	118,24(9)	CT23-CT2-CT21	107,6(2)
N-Al-C1'	103,69(7)	CT23-CT2-CT22	107,4(2)
CT2-Al-C1'	102,02(8)	CT21-CT2-CT22	106,7(2)
C3-Al-C1'	103,02(9)	CT23-CT2-Al	117,2(2)
N-C1-Al'	139,5(2)	CT21-CT2-Al	109,6(2)
C1-N-CT1	117,7(2)	CT22-CT2-Al	107,8(2)
C1-N-Al	116,6(1)	CT31-CT3-CT33	110,4(2)
CT1-N-Al	125,5(1)	CT31-CT3-CT32	105,6(2)
CT13-CT1-CT11	110,9(2)	CT33-CT3-CT32	104,4(2)
CT11-CT1-CT12	112,6(2)	CT31-CT3-Al	111,9(2)
CT11-CT1-CT12	105,9(2)	CT33-CT3-Al	115,7(2)
CT13-CT1-N	108,7(2)	CT32-CT3-Al	107,9(2)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt; -x,-y,-z+1

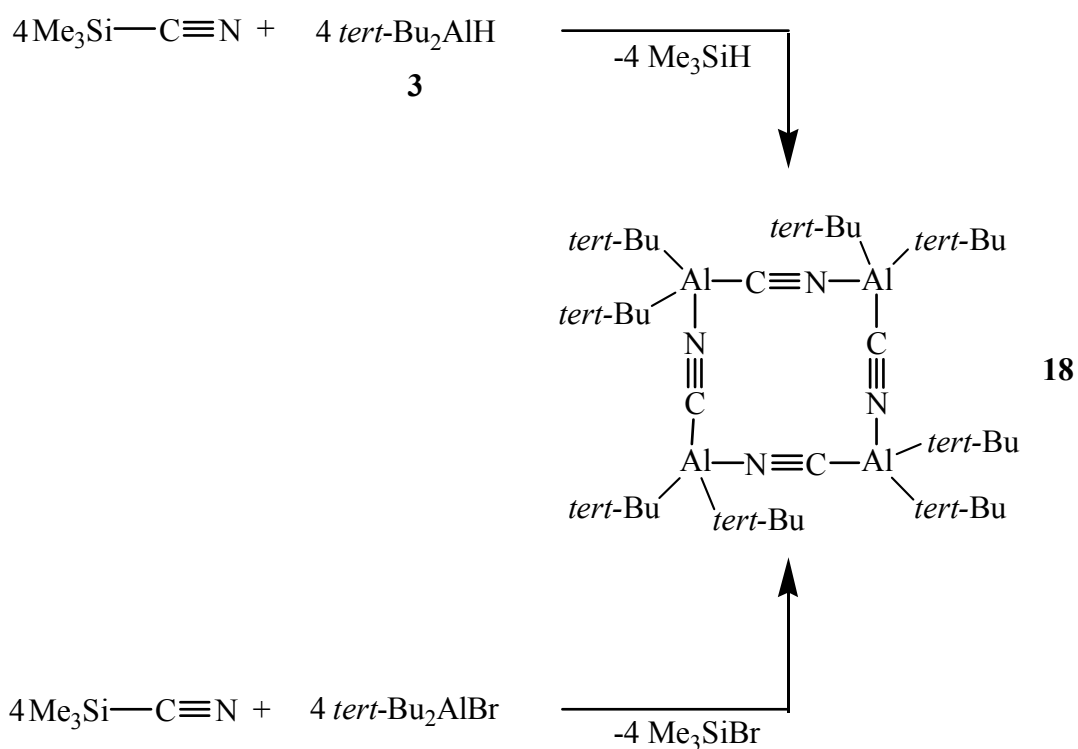
III.6 Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Di(*tert*-butyl)- **3** und Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid **4**

Die Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Aluminiumhydrid **4** wurde in *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Ende der Reaktion wurde eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle aufgenommen. Diese zeigte jeweils drei dicht nebeneinanderliegende Signale für die Protonen der SiMe_3 -Gruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1 und chemischen Verschiebungen von 0,36; 0,35 und 0,34 ppm sowie für die Methingruppen Resonanzen bei $-0,81$; $-0,82$ und $-0,86$ ppm. Dieses Spektrum ist identisch zu der in der Einleitung erwähnten trimeren Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumcyanid und bedurfte keiner weiteren Charakterisierung.^[48] Allerdings ist die Ausbeute in diesem Fall viel höher und beträgt 85%. Die Reaktionsgleichung **III.7** zeigt den Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.III.7

Setzt man Trimethylsilylcyanid in *n*-Hexan mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3** bei Raumtemperatur um, so tritt eine leichte Gelbfärbung ein. Nach einigen Stunden werden das Lösungsmittel und alle anderen flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1,12 ppm. Es sind weder Signale der Trimethylsilylgruppen noch der hydridischen Protonen im Spektrum zu erkennen. Dies lässt auf einen Aluminium-Silicium-Austausch und die Bildung eines Di(*tert*-butyl)aluminiumcyanidmoleküls schließen. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte diese Annahme und ergab eine tetramere Formeleinheit. Die Reaktionsgleichung **III.8** verdeutlicht den Verlauf dieser Umsetzung. Die Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit Di(*tert*-butyl)aluminiumbromid führte unter Abspaltung von Bromtrimethylsilan zum gleichen Produkt.



Gl.III. 8

III.6.1 Diskussion der Kristallstruktur von **18**

Die Verbindung Di(*tert*-butyl)aluminiumcyanid **18** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von Verbindung **18**. Die Abbildung **III.8** zeigt die Molekülstruktur von **18** und die Tabelle **III.6** gibt die dazu gehörigen Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.13.1** bis **IX.13.4** des Anhangs.

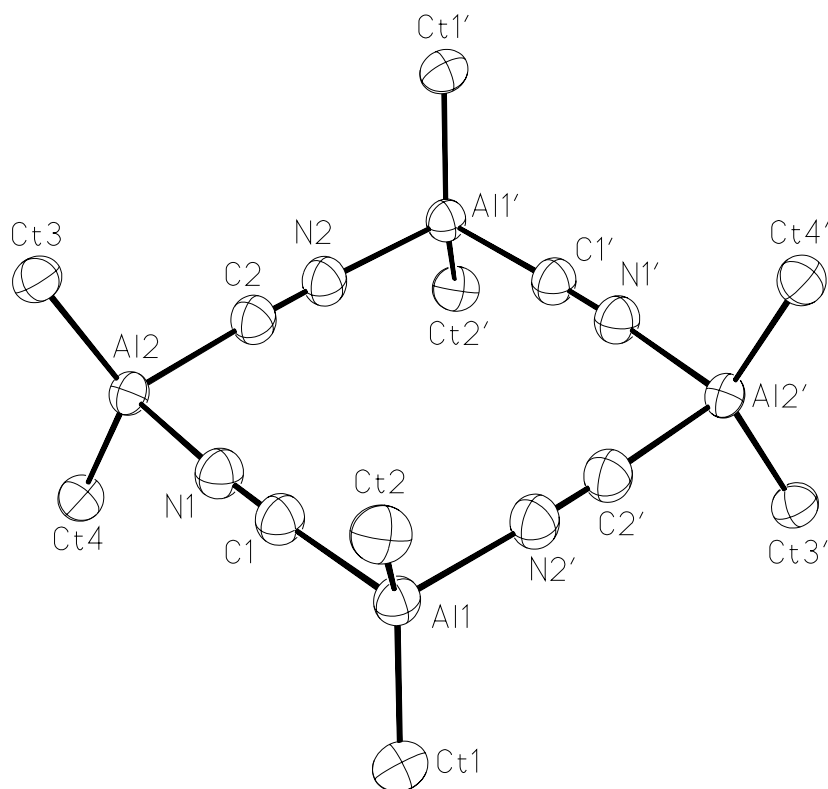


Abb.III.8 Darstellung eines Moleküls von **18**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. (Ct kennzeichnet das innere Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppen). Die Methylgruppen sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Die Moleküle von **18** liegen auf kristallographischen Inversionszentren. Sie stellen einen Makrocyclus dar, der aus einem planaren Ring aus je vier Aluminium-, Kohlenstoff- und Stickstoffatomen besteht. Die vier Aluminiumatome werden durch vier Cyanidliganden miteinander verbrückt, wobei sich eine annähernd ideal lineare Bindungssituation zwischen Al1-C1-N1-Al2 mit Bindungswinkeln von Al1-C1-N1 = 177,6° und C1-N1-Al2 = 176,6° ergibt. Alle Al-C sowie Al-N Bindungslängen sind mit ca. 199,5 pm annähernd gleich lang. Die Bindungslängen in den Cyanidgruppen liegen mit 115 pm im normalen Bereich vergleichbarer Verbindungen (z.B. Verbindung **16** N2-C6 = 114 pm). Die Winkel C1-Al1-N2' und N1-Al2-C2 sind mit 95,66° bzw. 94,92° gegenüber dem idealen rechten Winkel etwas aufgeweitet. Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Cyanidliganden sind, wie häufig auch in anderen Fällen beobachtet, statistisch fehlgeordnet. Die Atompositionen der Brückenliganden wurden daher jeweils zur Hälfte mit Kohlenstoff und Stickstoff besetzt.

Tab.III.6 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **18**.

Bindungslängen			
Al1-CT1	197,1(2)	Al2-CT4	196,9(2)
Al1-CT2	197,4(2)	Al2-CT3	197,0(2)
Al1-C1	199,1(2)	Al2-C2	199,4(2)
Al1-N2'	199,6(2)	CT3-CT33	150,7(3)
CT1-CT13	152,4(3)	CT3-CT31	151,4(3)
CT1-CT12	152,8(3)	CT3-CT32	151,5(3)
CT1-CT11	152,9(3)	CT4-CT41	152,6(2)
CT2-CT21	152,4(3)	CT4-CT43	152,5(2)
CT2-CT22	152,6(3)	CT4-CT42	152,8(2)
CT2-CT23	152,7(3)	N2-C2	114,9(2)
N1-C1	115,2(2)	N2-Al1'	199,6(2)
N1-Al2	199,5(2)		
Bindungswinkel			
CT1-Al1-CT2	128,58(7)	N1-C1-Al1	177,6(1)
CT1-Al1-C1	106,99(7)	CT4-Al2-CT3	127,19(7)
CT2-Al1-C1	107,03(7)	CT4-Al2-C2	107,44(7)
CT1-Al1-C2'	107,10(7)	CT3-Al2-C2	107,10(7)
CT1-Al1-N2'	107,10(7)	CT4-Al2-N1	107,77(6)
CT2-Al1-N2'	106,61(7)	CT3-Al2-N1	107,68(7)
C1-Al1-N2'	95,66(6)	C2-Al2-N1	94,92(6)
CT13-CT1-CT12	108,3(2)	CT33-CT3-CT31	109,5(2)
CT13-CT1-CT11	108,9(2)	CT33-CT3-CT32	108,1(2)
CT12-CT1-CT11	107,8(2)	CT31-CT3-CT32	106,8(2)
CT13-CT1-Al1	110,5(1)	CT33-CT3-Al2	110,6(1)

CT12-CT1-Al1	110,3(1)	CT31-CT3-Al2	110,8(1)
CT11-CT1-Al1	110,6(1)	CT32-CT3-Al2	110,8(1)
CT21-CT2-CT22	108,2(2)	CT41-CT4-CT43	108,1(2)
CT21-CT2-CT23	108,6(2)	CT41-CT4-CT42	109,0(2)
CT22-CT2-CT23	107,8(2)	CT43-CT4-CT42	108,1(2)
CT21-CT2-Al1	110,7(1)	CT41-CT4-Al2	110,0(1)
CT22-CT2-Al1	109,9(1)	CT43-CT4-Al2	111,2(1)
CT23-CT2-Al1	111,2(1)	CT42-CT4-Al2	110,0(1)
C1-N1-Al2	176,1(1)	C2-N2-Al1'	178,0(1)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt; $-x+1, -y+1, -z+1$

IV Hydroaluminierungsreaktionen an Mono- und Polyalkinylbenzolen

IV.1 Einleitung

Bereits in der Diplomarbeit von F. Breher aus unserer Arbeitsgruppe^[59] wurde gezeigt, daß durch die Hydroaluminierung von Polyalkinen Polyaluminiumverbindungen zugänglich sind, die als chelatisierende Lewis-Säuren sowohl in Phasentransferprozessen als auch in der Anionenerkennung eine Anwendung finden könnten (siehe **Abb.IV.1**).

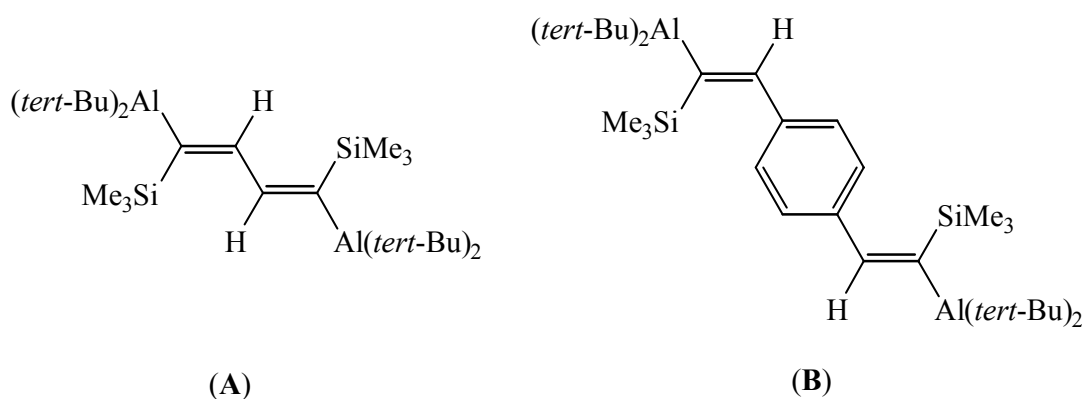
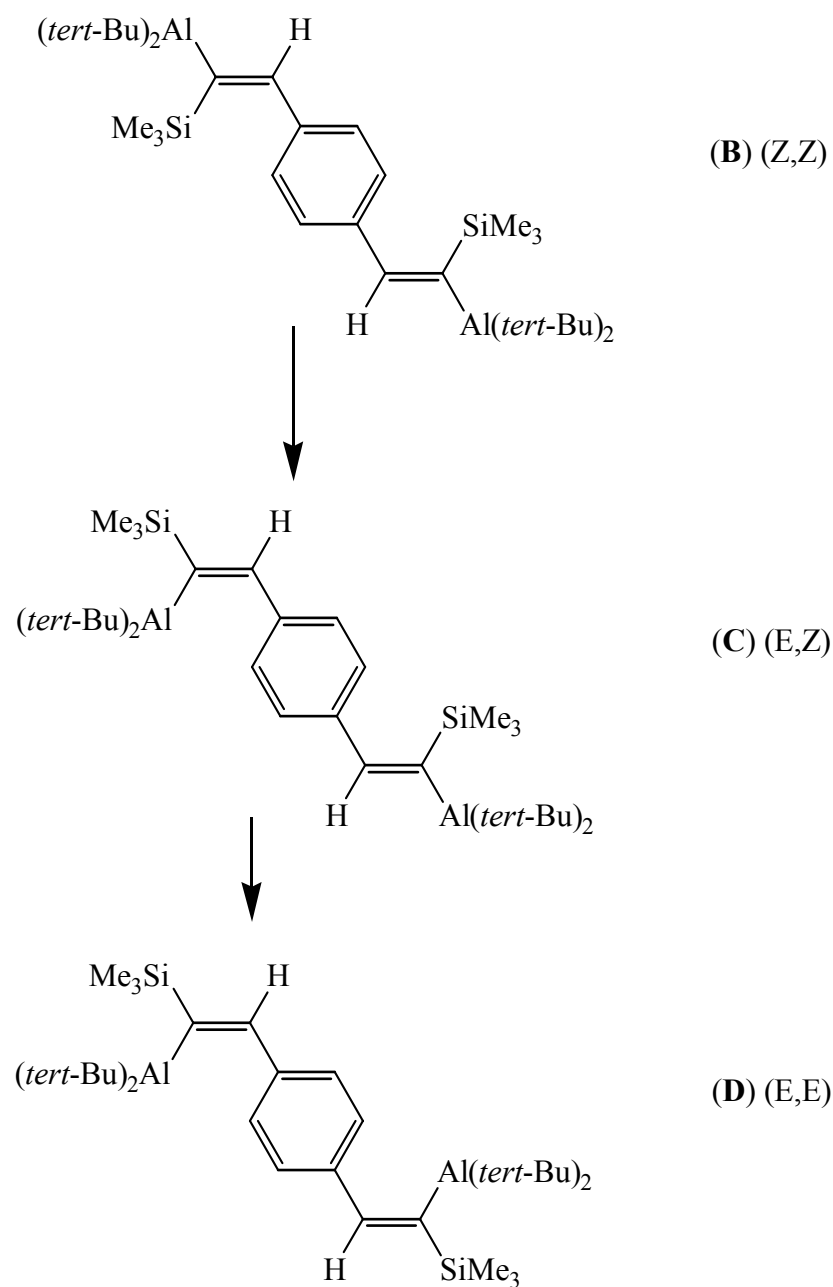


Abb.IV.1 Schematische Darstellung von Dialuminiumverbindungen (**A** und **B**). Erwartungsgemäß entstehen durch die Hydroaluminierung der entsprechenden Diene ausschließlich die Produkte, in denen Aluminium und Silicium am gleichen C-Atom der C=C-Doppelbindung gebunden sind.

Wie in Abbildung **IV.1** schematisch dargestellt, besitzen die Hydroaluminierungsprodukte (**A**) und (**B**) an allen C=C-Doppelbindungen Z-Konfiguration, und sowohl die Aluminium- als auch die Wasserstoffatome sind jeweils auf einer Seite der Doppelbindung lokalisiert, in Übereinstimmung mit einer *cis*-Addition der Al-H-Bindungen.^[60] Wie einleitend erwähnt, entstehen derartige Produkte unter kinetischer Kontrolle, während die *trans*-Produkte thermodynamisch bevorzugt sind. Diese Umlagerungsreaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich nur (**B**) durch Erhitzen auf 60 °C in

deutერიემ Benzol innerhalb von mehreren Tagen über die Zwischenstufe (C) in eine neue, symmetrische Verbindung (D) umlagert (siehe Gleichung IV.1).

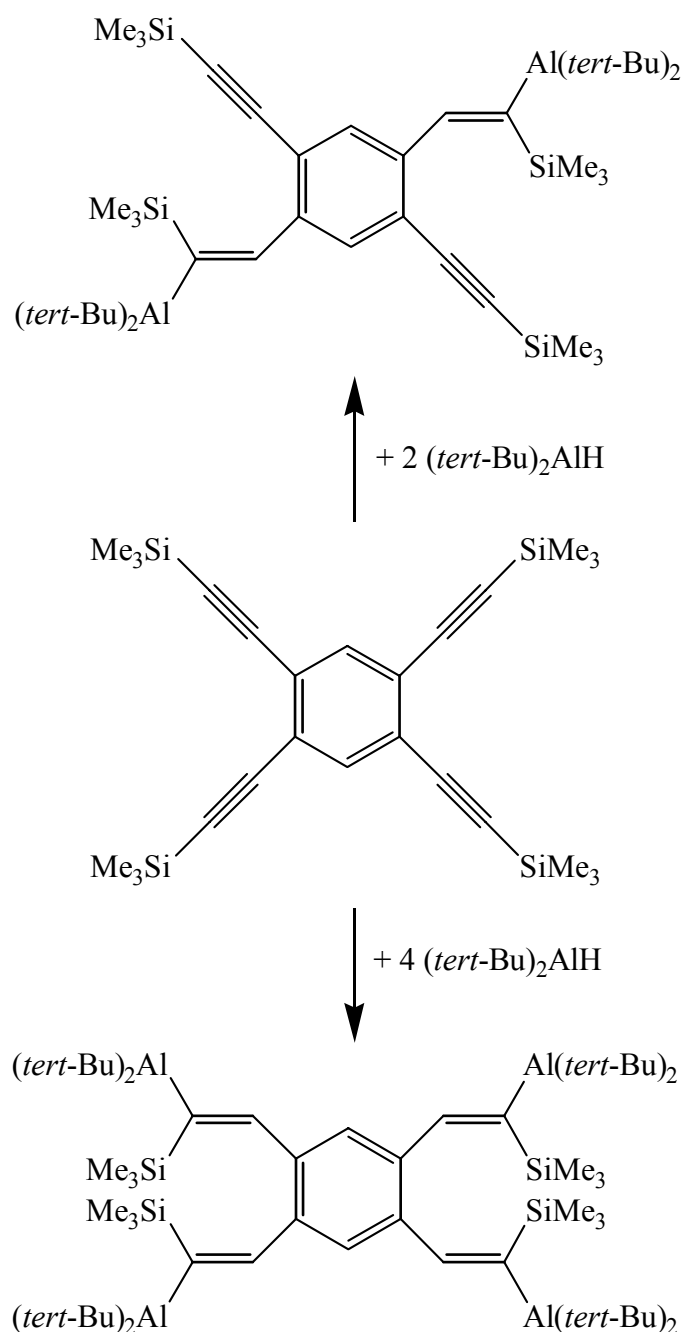


Gl.IV.1

(Die Konfigurationen an den Doppelbindungen sind in Klammern angegeben.)

Die Hydroaluminierung von Alkinen stellt eine sehr effektive Methode dar, um eine große Vielfalt weiterer Polyaluminiumverbindungen zu synthetisieren, die zwei, drei, oder noch mehr Aluminiumatome enthalten. Mir gelang bereits in meiner Diplomarbeit die vierfache Hydroaluminierung durch die Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit 1,2,4,5-($Me_3Si-C\equiv C$) $_4C_6H_2$ im Verhältnis 4 : 1.^[61,62] Bei

der Umsetzung des Tetraalkins mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid im Verhältnis 2 : 1 entsteht eine symmetrische Dialuminiumverbindung (siehe Gleichung IV.2). Um einen besseren Einblick in die Reaktionsweise bzw. die Stabilität und Struktur solcher Produkte zu bekommen, sollten systematisch verschiedene Polyine mit Diorganylaluminiumhydriden umgesetzt werden.

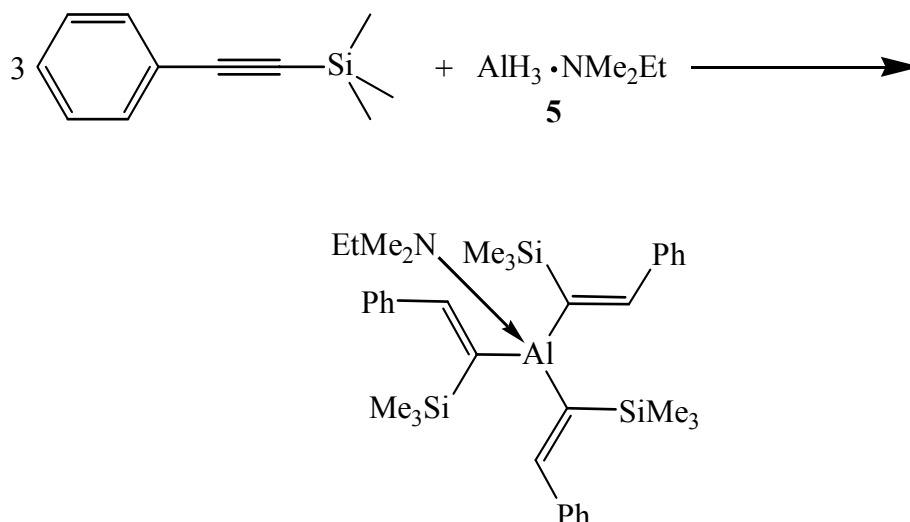


GL.IV.2

IV.2 Umsetzung von (Trimethylsilyl)ethinylbenzol mit dem Alan-Amin-Adukt $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ **5** im Verhältnis von 3 : 1

Das Aluminiumhydrid **5** hat sich als ein nützliches Reagenz für dreifache Hydroaluminierungsreaktionen erwiesen. Hier wurde der Versuch unternommen, eine Hydroaluminierung eines Monoalkinylbenzols zu erzielen, um die dabei entstandenen Produkte mit denjenigen von Hydroaluminierungsreaktionen mit Diorganylaluminiumhydriden zu vergleichen.

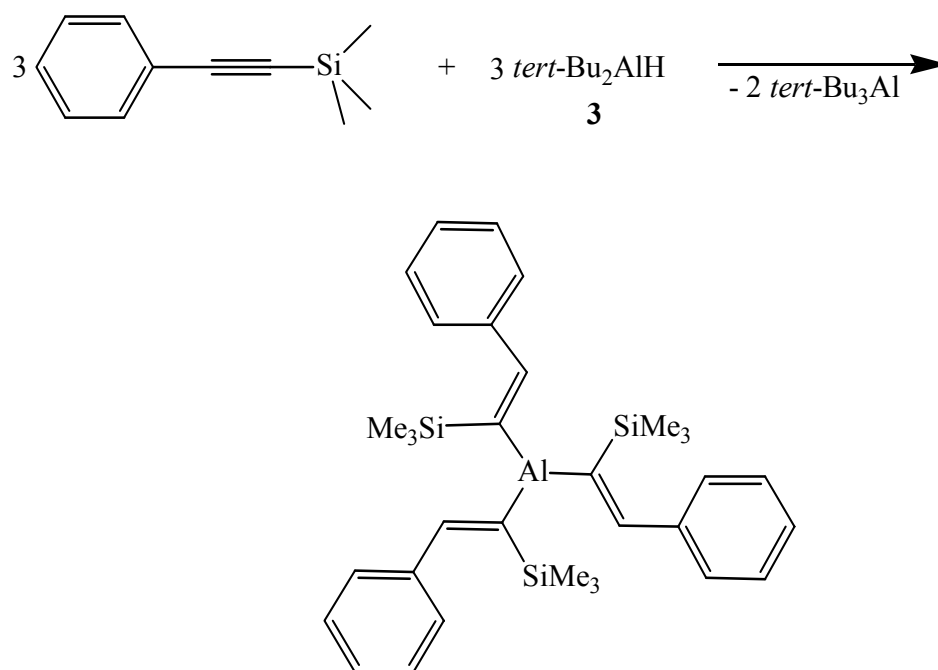
Die Umsetzung verläuft nur bei höheren Temperaturen. Setzt man das Monoalkinylbenzol Trimethylsilylethinylbenzol mit dem Alan **5** bei Raumtemperatur um, so findet keine Reaktion statt. Erst nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50 °C beobachtet man anhand einer Farbänderung eine beginnende Reaktion. Nach vier Stunden wurde eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle durchgeführt. Das NMR-Spektrum zeigt ein Triplett mit der chemischen Verschiebung von 0,32 ppm, ein Quartett mit einer Verschiebung von 2,83 ppm sowie ein Singulett bei 1,99 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 3 : 2 : 6. Diese Signale werden einer Dimethylethylaminogruppe zugeordnet. Daneben zeigt das Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 0,25 ppm und ein weiteres Singulett bei 8,32 ppm mit einer Intensität von 27 zu 3. Die Signale für den Benzolring befinden sich im Bereich von 7,01 bis 7,39 ppm. Demnach liegt eine symmetrische Verbindung vor und, wie erwartet, wurde eine vollständige dreifache Hydroaluminierung erzielt. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse ließen sich nicht erhalten. Daher war die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung nur anhand des NMR-Spektrums und durch den Vergleich mit ähnlichen Verbindungen möglich. Reaktionsgleichung **IV.3** zeigt den möglichen Verlauf dieser Reaktion.



Gl.IV.3

IV.3 Umsetzung von Trimethylsilylethynylbenzol mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3**

Die Umsetzung von Trimethylsilylethynylbenzol mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid erfolgte bei Raumtemperatur. Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung gelb. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte eine vollständige Hydroaluminierungsreaktion, und die Signale beider Edukte waren vollständig verschwunden. Das Spektrum zeigt ein Signal mit der chemischen Verschiebung von 0,08 ppm für die Trimethylsilylgruppe und ein weiteres bei 1,09 ppm, das dem entstandenen Trialkylalan $\text{Al}(\text{CMe}_3)_3$ zuzuordnen ist. Ein zu tiefem Feld verschobenes Singulett bei 7,64 ppm wird Vinylprotonen zugeschrieben. Für die Phenylgruppe beobachtet man die typischen Signale bei 7,06 ppm bis 7,24 ppm. Das Aussehen des Spektrums lässt auf eine vollständige Umsetzung und eine Umlagerungsreaktion schließen. Die Reaktionsgleichung **IV.4** verdeutlicht den Verlauf dieser Umsetzung.



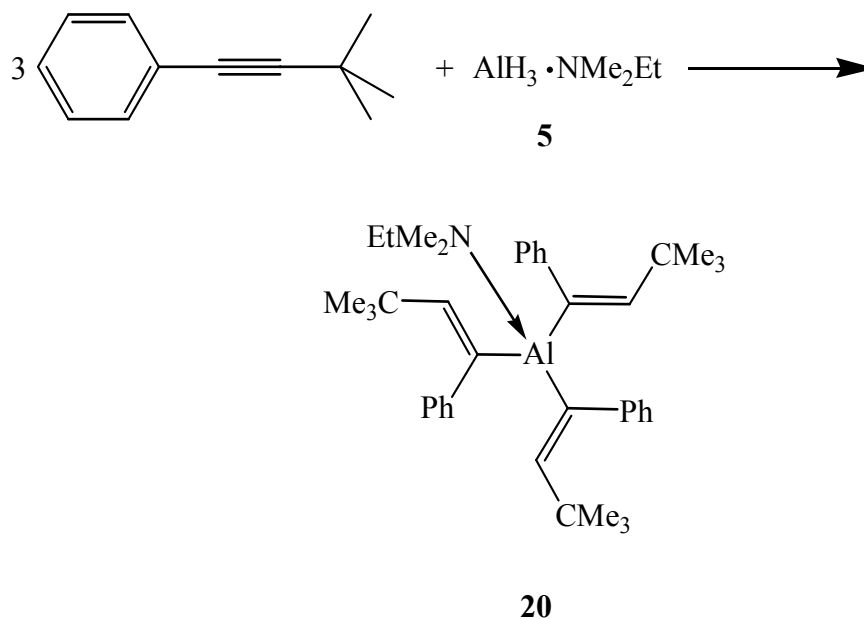
Gl.IV.4

Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und das entstandene *tert*-Bu₃Al bei 50 °C im Hochvakuum über Nacht entfernt. Anschließend wird der verbleibende Feststoff in wenig *n*-Hexan aufgenommen und bei –70 °C umkristallisiert. Dabei erfolgte offensichtlich eine *cis/trans*-Isomerisierung, da jetzt im ¹H-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für Trimethylsilylgruppen bei –0,11 und 0,32 ppm in einem Integrationsverhältnis von 9 zu 18 auftreten. Zwei Signale im Integrationsverhältnis 2 zu 1 werden auch für die C=C-H Protonen bei 8,03 und 8,15 ppm beobachtet. Die Züchtung von Einkristallen für eine sichere Konstitutionsaufklärung gelang nicht.

IV.4 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butylnyl)benzol mit dem Alan-Amin-Adukt AlH₃·NMe₂Et **5** im Verhältnis von 3 : 1

Ähnlich wie bei der im Abschnitt **IV.2** beschriebenen Umsetzung findet bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Erst nach Erwärmen über Nacht auf 60 °C in *n*-Hexan zeigte eine ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle eine vollständige Reaktion an. Im Spektrum treten die typischen Signale für die Dimethylethylaminogruppe (Triplett bei 0,11 ppm und Quartett bei 2,26 ppm mit

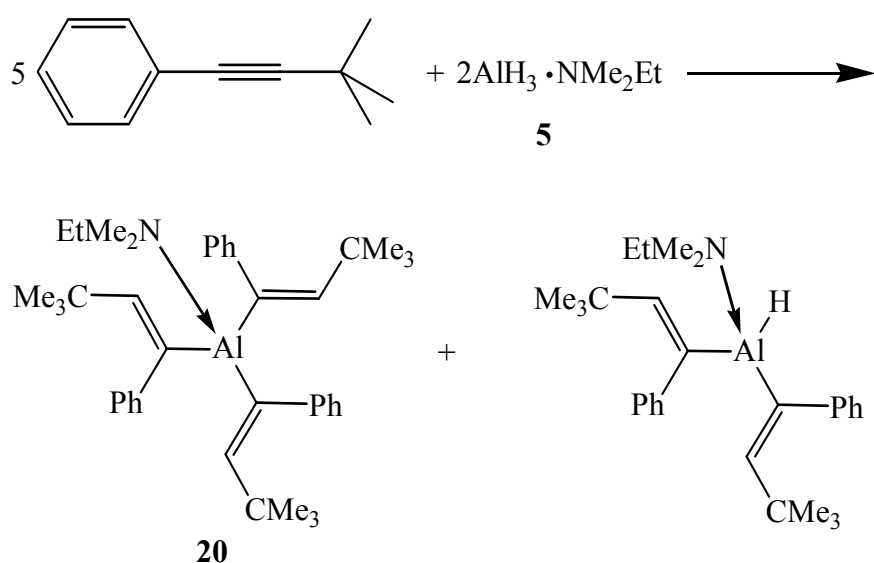
Kopplungskonstanten von 7,37 Hz, Singulett bei 1,52 ppm) auf. Alle drei Signale haben ein erwartetes Intensitätsverhältnis von 3 : 2 : 6. Weiterhin beobachtet man ein Signal bei 1,22 ppm mit einer Intensität von 27 Protonen und ein Singulett bei 6,57 ppm für drei Protonen. Mehrere Multipletts im Bereich von 6,94 ppm bis 7,20 ppm für 15 Protonen werden im Phenylbereich beobachtet. Anhand der NMR-Daten lässt sich auf eine vollständige dreifache Hydroaluminierung mit einer an Aluminium koordinierten Dimethylethylaminogruppe schließen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Signale der Aminogruppe bei 4,7 und 50,8 ppm (Ethyl) und 41,8 (Methyl) auf. Die *tert*-Butylgruppe zeigte Signale bei 32,1 und 37,5 ppm. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung besitzen chemische Verschiebungen von 123,3 ppm (α -Kohlenstoffatom) und 153,2 ppm (β -Kohlenstoffatom). Die Einkristallstrukturanalyse bestätigte das Vorliegen einer symmetrischen Verbindung, in der das Aluminiumatom von drei Vinylgruppen umgeben ist. Die Diskussion der Kristallstruktur wird im Abschnitt IV.6.1 erfolgen. Die Reaktionsgleichung IV.5 zeigt den Verlauf dieser Reaktion.



GL.IV.5

IV.5 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butynyl)benzol mit dem Alan-Amin-Addukt $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ **5** im Verhältnis von 2 : 1

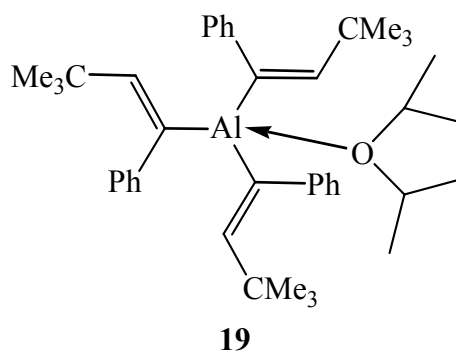
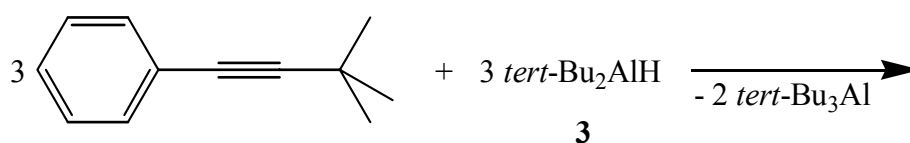
Die Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butynyl)benzol mit dem Alanaminaddukt **5** im Verhältnis von 2 : 1 verläuft unter den gleichen Bedingungen wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben. Nach der Aufarbeitung zeigt eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle alle chemischen Verschiebungen, die bereits im Abschnitt **IV.4** für die Verbindung **20** beschrieben wurden. Daneben treten weitere Signale einer zweiten Verbindung auf: Ein Triplet mit der chemischen Verschiebung von 0,51 ppm, ein Quartett bei 2,19 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 7,13 Hz und ein Singulett bei 1,70 ppm. Diese Signale werden einer Dimethylethylamino-Gruppe zugeordnet. Weitere Signale beobachtet man mit chemischen Verschiebungen von 1,15 ppm und 6,42 ppm im Integrationsverhältnis von 18 : 2 sowie eine breite Resonanz bei 4,24 ppm, die einem hydridischen Wasserstoffatom zugeschrieben wird. Im Bereich der Phenylgruppen lassen sich die Signale nicht eindeutig einer der beiden Verbindungen zuordnen. Möglicherweise liegen hier Produkte von dreifacher und zweifacher Hydroaluminierung nebeneinander im ungefähren Verhältnis von 1 : 1 vor. Beide Verbindungen waren nicht durch Umkristallisieren voneinander zu trennen. Die Reaktionsgleichung **IV.6** zeigt den möglichen Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.IV.6

IV.6 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butynyl)benzol mit dem Hydrid $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{AlH}$ **3**

Die Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butin mit dem Hydrid **3** erfolgte in *n*-Hexan über 24 Stunden bei Raumtemperatur. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Nach Beendigung der Reaktion wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Eine Umkristallisation aus donorfreien Lösungsmitteln gelang nicht, daher setzten wir Diisopropylether zur Reinigung ein. Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhielten wir aus diesem Lösungsmittel bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 0,87 ppm und ein Septett bei 3,97 mit einem Integrationsverhältnis von 12 zu 2 Protonen und einer Kopplungskonstanten von 5,4 Hz. Die beiden Signale werden einem Diisopropylethermolekül zugeordnet. Die *tert*-Butylgruppen zeigten ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1,15 ppm, für Vinyl- bzw. Phenylprotonen wurden Signale bei 6,25 ppm bzw. 7,03 bis 7,27 ppm beobachtet. Das Integrationsverhältnis beträgt 27 : 3 : 15. Im ^{13}C -Spektrum finden sich die Signale der Isopropylgruppen bei 21,4 und 74,1 ppm. Die *tert*-Butylgruppe zeigte ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 32,0 ppm für die Methylgruppen und ein Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei 37,1 ppm. Die Vinylgruppe hat zwei Signale bei 152,6 und 123,4 ppm.



GL.IV.7

IV.6.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **19** und **20**

Die Verbindung Tris[(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol]aluminium·Diisopropylether **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Diisopropylether durch langsames Abkühlen auf -30 °C erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Das koordinierte Lösungsmittel Diisopropylether wurde nur zur Kristallzüchtung benutzt und erst nach dem Ablauf der Reaktion zugesetzt. Die Abbildung **IV.2** zeigt die Molekülstruktur und die Tabelle **IV.2** gibt eine Liste von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie die vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.14.1** bis **IX.14.5** des Anhangs. Für Tris-[(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol]aluminium·Dimethylethylamin **20** wurden Kristalle aus *n*-Hexan bei -15 °C erhalten. Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur wird in Abbildung **IV.3** angezeigt, und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind der Tabelle **IV.2** zu entnehmen. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie die vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.15.1** bis **IX.15.5** des Anhangs.

Die Aluminiumatome in beiden Verbindungen sind tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom koordiniert. In beiden Verbindungen sind die Aluminium-Kohlenstoff-Abstände mit ca. 200 pm gleich lang. Der Aluminium-Sauerstoff-Abstand in **19** beträgt 195,2 pm, während der Abstand zwischen Aluminium und Stickstoff in **20** 203,7 pm beträgt. Die Benzolringe in beiden Verbindungen stehen nahezu senkrecht auf der Doppelbindungsebene. Dies wird durch die in Tabelle **IV.1** angegebenen Torsionswinkel verdeutlicht. Während alle drei Doppelbindungen in **20** in eine Richtung zeigen und weg vom Stickstoff gerichtet sind, sind in **19** nur zwei der drei Doppelbindungen in dieselbe Richtung wie das Sauerstoffatom gerichtet.

Tab.IV.1 Ausgewählte Torsionswinkel für **19** und **20**.

	19	20
C18-C11-C12-C13	95,7(5)	97,1(3)
C18-C11-C12-C17	-91,6(5)	-85,1(3)
C28-C21-C22-C23	-96,4(5)	102,7(3)
C28-C21-C22-C27	87,1(5)	-78,2(3)
C38-C31-C32-C37	74,4(5)	-83,8(4)
C38-C31-C32-C33	-109,7(4)	100,5(3)
O1;N-Al1-C11-C18	73,7(3)	139,5(2)
O1;N-Al1-C11-C12	-110,9(3)	-46,8(2)
O1;N-Al1-C21-C28	-172,1(3)	150,0(2)
O1;N-Al1-C21-C22	8,8(3)	-38,1(2)
O1;N-Al1-C31-C38	-137,2(3)	141,9(2)
O1;N-Al1-C31-C32	53,3(3)	-45,2(2)

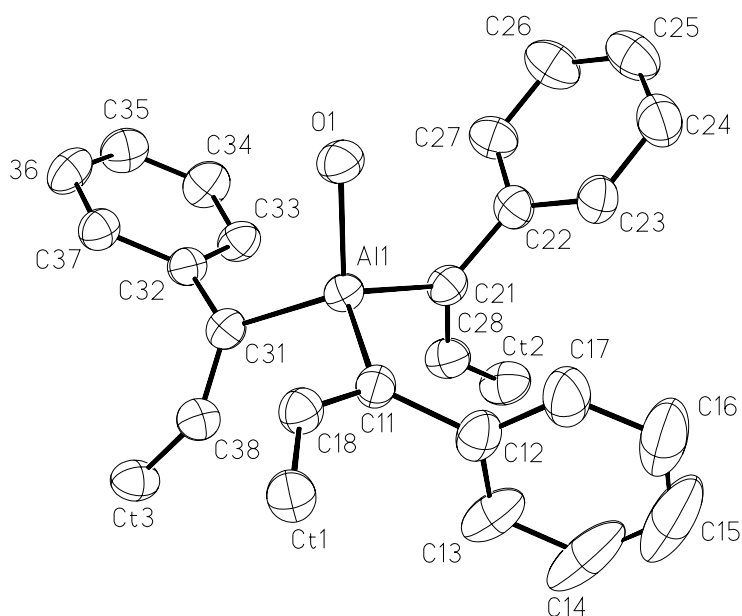


Abb.IV.2 Darstellung eines Moleküls von **19**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = inneres C-Atom der *tert*-Butylgruppen, O1 = Sauerstoffatom von Diisopropylether. Die Methylgruppen an Ct1, Ct2 und Ct3 sowie die Isopropylgruppen am Sauerstoffatom sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tab.IV.2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **19** und **20**. CT = *tert*-Butyl; Für **20** gilt N statt O1.

Bindungslängen					
	19	20		19	20
Al1-C11	199,8(4)	200,9(2)	C21-C22	148,6(5)	149,0(3)
Al1-C21	199,4(4)	200,2(2)	C21-C28	133,6(6)	134,2(4)
Al1-C31	199,4(4)	200,4(2)	C28-CT2	152,1(6)	152,3(3)
Al1-O1	195,2(3)	203,7(2)	C31-C32	149,4(5)	149,0(3)
C11-C12	149,3(5)	149,6(3)	C31-C38	134,0(5)	134,1(4)
C11-C18	133,6(5)	134,0(3)	C38-CT3	152,2(5)	152,4(4)
C18-CT1	152,5(5)	152,1(3)			
Bindungswinkel					
	19	20		19	20
O1-Al1-C11	102,1(1)	107,4(1)	C21-C28-CT2	133,2(4)	110,8(1)
O1-Al1-C21	105,6(1)	108,63(9)	C22-C21-Al1	124,1(2)	125,6(2)
O1-Al1-C31	115,0(1)	107,0(1)	C28-C21-Al1	112,4(3)	112,0(2)
C11-C18-CT1	133,6(4)	132,7(2)	C28-C21-C22	123,4(3)	121,8(2)
C12-C11-Al1	116,8(2)	123,6(2)	C31-Al1-C11	112,1(1)	112,2(9)
C18-C11-Al1	119,1(3)	113,6(2)	C31-C38-CT3	133,8(3)	133,1(2)
C18-C11-C12	124,0(3)	122,4(2)	C32-C31-Al1	121,4(2)	122,2(2)
C21-Al1-C11	112,5(1)	110,53(9)	C38-C31-Al1	114,9(3)	114,3(2)
C21-Al1-C31	109,1(2)	110,53(9)	C38-C31-C32	122,8(3)	123,0(2)

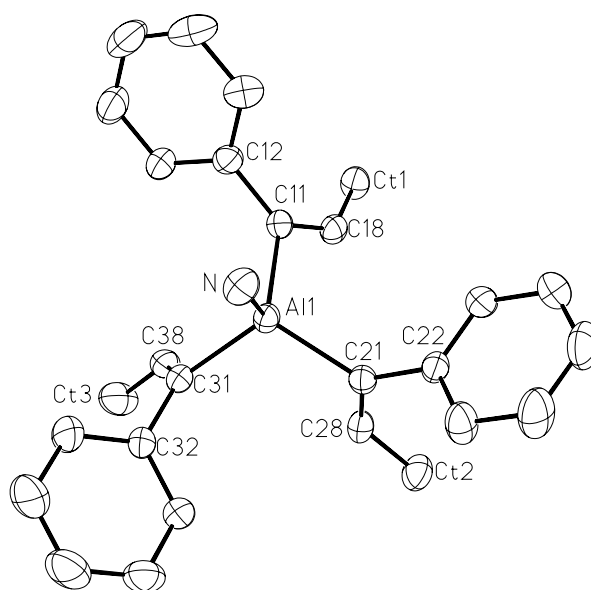
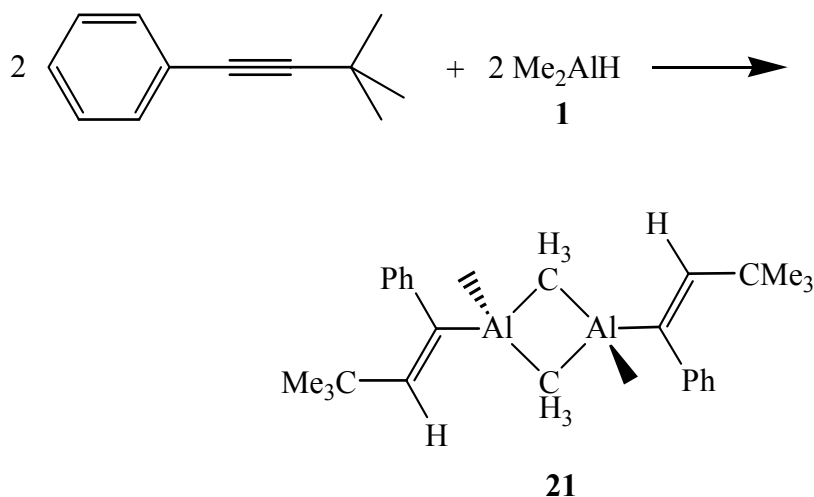


Abb.III.3 Darstellung eines Moleküls von **20**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = inneres Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppen, N = Stickstoffatom von Dimethylethylamin. Die Methylgruppen an Ct1, Ct2 und Ct3 sowie die Methylgruppen und die Ethylgruppe an N wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

IV.7 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butynyl)benzol mit Dimethylaluminiumhydrid **1**

Die Umsetzung von 3,3-Dimethyl-1-butynylbenzol mit dem Hydrid **1** erfolgte bei 50 °C in *n*-Hexan. Nach einigen Minuten färbte sich die Lösung gelb. Nach einigen Stunden wurde das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und der Rückstand sorgfältig im Hochvakuum getrocknet. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von –0,30 ppm, das den an die Aluminiumatome gebundenen Methylgruppen zugeschrieben wird. Ein weiteres Signal bei 0,90 ppm wird der *tert*-Butylgruppe zugeordnet. Beide Signale haben ein Intensitätsverhältnis von 6 : 9 Protonen. Daneben zeigt das NMR-Spektrum ein breites Signal bei 6,50 ppm für ein Proton. Für die Phenylgruppen treten zwei Multipletts mit chemischen Verschiebungen von 6,91 ppm und 7,10 ppm auf. Das Fehlen der für Trimethylalan charakteristischen Resonanz lässt auf eine Hydroaluminierung ohne Folgereaktionen schließen. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigte diese Annahme und zeigte ein über zwei Methylgruppen verknüpftes dimeres Hydroaluminierungsprodukt. Die Reaktionsgleichung **IV.8** zeigt den Verlauf dieser Umsetzung.



GLIV.8

Da in dieser Verbindung zwei chemisch unterschiedliche Methylgruppen vorhanden sind, sollte das ¹H-NMR-Spektrum eigentlich zwei Signale mit gleicher Intensität zeigen. Möglicherweise treten schnelle Austauschprozesse auf. Daher wurden ¹H-

NMR-Spektren zwischen Raumtemperatur bis $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Die Spektren bei Raumtemperatur und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen keine Änderungen in der Zahl der Signale und ihren Intensitäten. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet man eine Verbreiterung der Signale ihre Zahl bleibt jedoch unverändert. Aus ungeklärten Gründen wird das Spektrum ab $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr komplex und jedes der ursprünglichen Signale spaltet in mehrere neue Resonanzen. Möglicherweise wird dieses Verhalten durch gehinderte Rotationen im Molekül verursacht, vielleicht ist die Verbindung aber auch verunreinigt (siehe unten). Abbildung IV.4 enthält alle Spektren die in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Schritten von Raumtemperatur bis 190 K aufgenommen wurden.

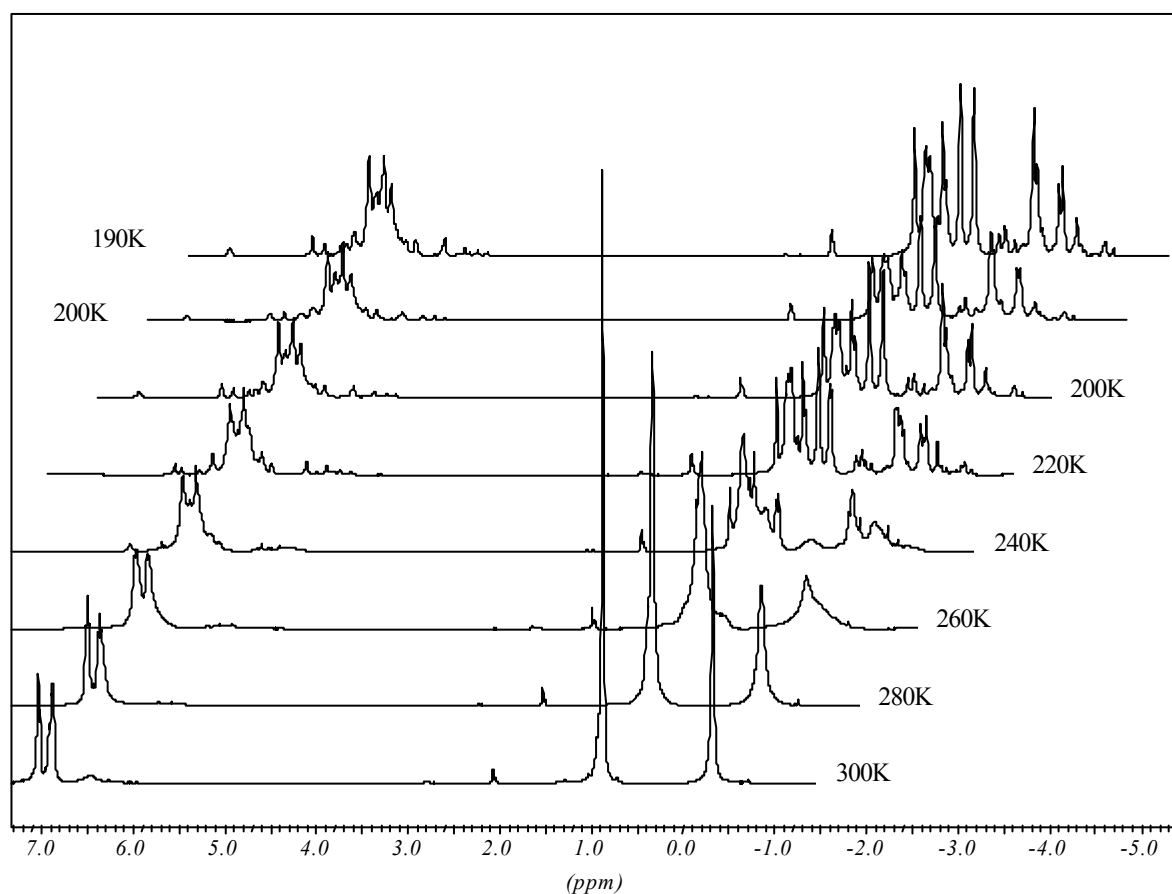


Abb.IV.4 Darstellung der NMR-Spektren von Verbindung **21** von 300K bis 190K.

IV.7.1 Diskussion der Kristallstruktur von **21**

Verbindung **21** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer *n*-Hexan-Lösung auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Abbildung **IV.5** zeigt die Molekülstruktur und die Tabelle **IV.3** gibt die dazugehörigen Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten sowie den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.16.1** bis **IX.16.4** des Anhangs. Die Wasserstoffatome an der Methylgruppe C4 konnten möglicherweise aufgrund einer Fehlordnung nicht gefunden werden. Das Kohlenstoffatom der Methylgruppe C4 ließ sich nicht verfeinern. Die hohe Elektronendicht an dieser Stelle deutet auf eine Verunreinigung, möglicherweise mit einem Chloratom, hin.

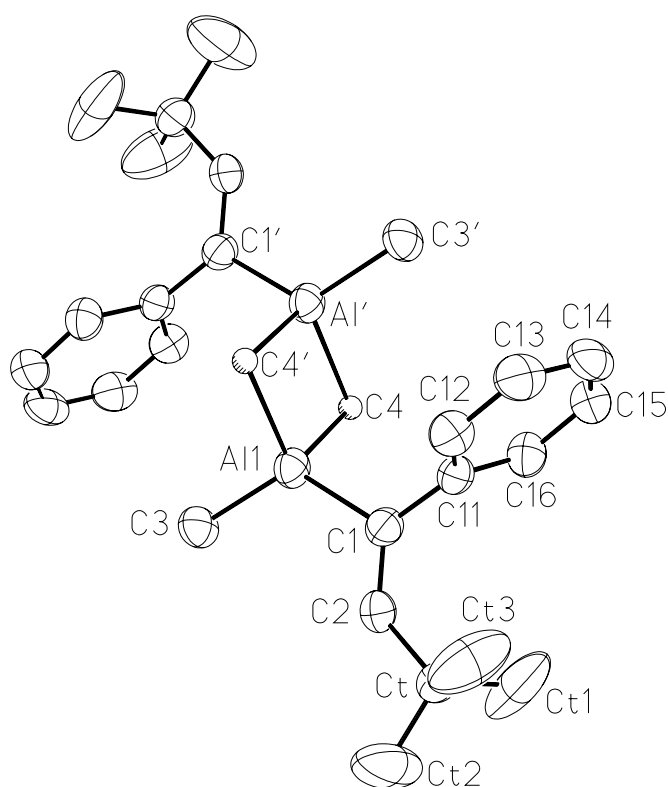


Abb.IV.5 Darstellung eines Moleküls von **21**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. C4 und C4' sind mit einem künstlichen Radius dargestellt.

Verbindung **21** entsteht durch Hydroaluminierung einer Dreifachbindung, sie dimerisiert über zwei Methylgruppen. Das Aluminiumatom ist nahezu ideal tetraedrisch koordiniert mit Bindungswinkeln um 107°. Nur der Winkel C1-Al1-C3 = 121,4° weicht stärker vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Al-C-Bindungslängen liegen sowohl für die terminalen Bindungen mit 193,7 (Al1-C3) und 197,4 pm (Al1-C1) als auch die verbrückenden Methylgruppen (225,4 pm für Al1-C4, 227,2 pm für Al1-C4') im normalen Bereich. Im Molekülzentrum liegt ein planarer Vierring mit den Winkeln C4-Al1-C4' = 105,7° und Al1-C4-Al1' = 74,3° vor. Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im normalen Bereich und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

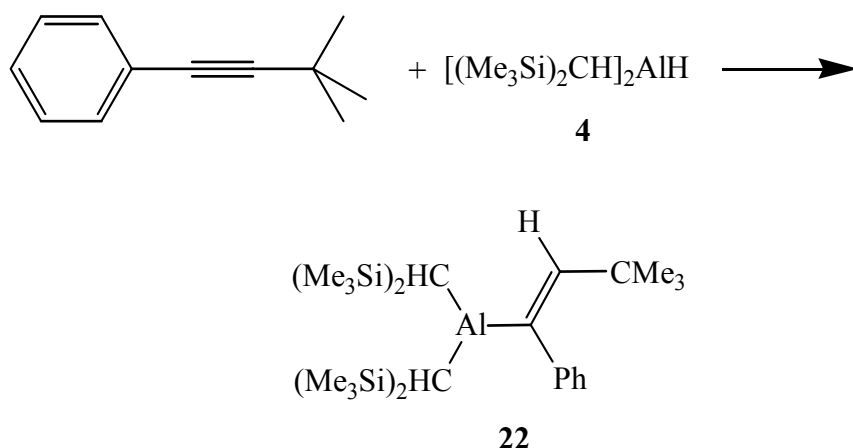
Tab.IV.3 Vollständige Liste der Bindungslängen in [pm] und -winkel [°] (außer Wasserstoff) für **21**. CT = Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe.

Bindungslängen			
Al1-C3	193,7(7)	C13-C14	135(1)
Al1-C1	197,4(6)	C14-C15	140(1)
Al1-C4	225,4(3)	C15-C16	135(1)
Al1-C4'	227,2(3)	C2-CT	153,5(9)
C1-C2	132,9(9)	CT-CT1	144(1)
C1-C11	147,9(8)	CT-CT2	150(2)
C11-C12	140,9(9)	CT-CT3	152(2)
C11-C16	141,0(9)	C4-Al1'	227,2(3)
C12-C13	137(1)		
Bindungswinkel			
C3-Al1-C1	121,4(3)	C14-C13-C12	122,9(7)
C3-Al1-C4	107,2(2)	C13-C14-C15	117,3(7)
C1-Al1-C4	106,0(2)	C16-C15-C14	121,1(7)
C3-Al1-C4'	108,7(2)	C15-C16-C11	121,9(7)
C1-Al1-C4'	106,9(2)	C1-C2-CT	131,4(6)
C4-Al1-C4'	105,7(1)	CT1-CT-CT2	114(1)
C2-C1-C11	125,4(5)	CT1-CT-CT3	102(1)
C2-C1-Al1	116,2(5)	CT2-CT-CT3	110(1)
C11-C1-Al1	118,4(4)	CT1-CT-C2	111,8(7)
C12-C11-C16	115,9(6)	CT2-CT-C2	106,5(7)
C12-C11-C1	121,8(6)	CT3-CT-C2	111,8(7)
C16-C11-C1	121,8(6)	Al1-C4-Al1'	74,3(1)
C13-C12-C11	120,8(7)		

Die durch einen Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: = -x,-y,-z+1

IV.8 Umsetzung von (3,3-Dimethyl-1-butenyl)benzol mit Bis[bis-(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid **4**

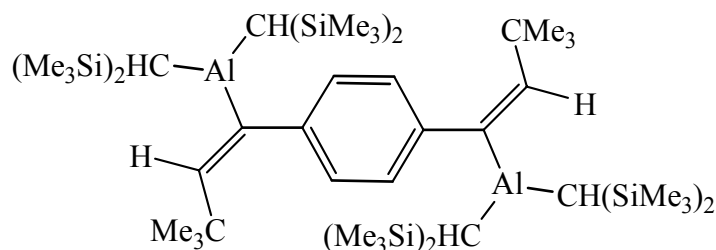
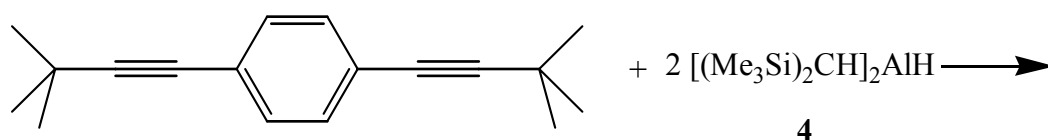
In *n*-Hexan bei Raumtemperatur tritt keine Reaktion zwischen 3,3-Dimethyl-1-butenylbenzol und dem Aluminiumhydrid **4** ein. Erst nach dem Erwärmen auf 60 °C erfolgte eine vollständige Hydroaluminierung. Wie erwartet, zeigte die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle ein Signal bei –0,32 ppm und ein weiteres bei 0,93 ppm im Verhältnis von 1 : 18. Die beiden Signale stammen von den Bis(trimethylsilyl)methylgruppen. Für die *tert*-Butylgruppen beobachtet man ein Singulett bei 1,09 ppm. Dem vinylischen Proton wird eine Resonanz mit der chemischen Verschiebung von 6,37 ppm zugeordnet. Die Protonen der Phenylgruppen ergaben Signale von 7,02 bis 7,20 ppm. Das entsprechende Trialkylalan war im NMR-Spektrum nicht nachzuweisen, so daß hier offensichtlich keine Umverteilungsreaktion eintritt. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die chemischen Verschiebungen der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe bei 4,4 ppm für die SiMe₃-Kohlenstoffatome und bei 9,48 für das Methinkohlenstoffatom. Die *tert*-Butylgruppe zeigt zwei Signale bei 31,4 ppm (CH₃) und 37,6 ppm für das innere Kohlenstoffatom. Bei 146,0 ppm tritt das Signal des α bzw. bei 155,9 das Signal des β-Kohlenstoffatoms der Doppelbindung auf. Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktion beendet und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Falle destilliert. Der verbleibende kristalline Rückstand wurde in wenig *n*-Hexan aufgenommen und bei –30 °C umkristallisiert. Wie erwartet, erfolgte der Angriff des Aluminiumatoms an dem zum Benzolring α-ständigen Kohlenstoffatom. Eine Einkristallstrukturanalyse bestätigte unserer Erwartung (Verbindung **22**). **22** zeigte eine *cis*-Addition der Al-H-Bindung an der Alkynylgruppe. Anders als die Umsetzungen mit den restlichen Diorganylaluminiumhydriden zeigt Verbindung **22** keine Tendenz zu Folgereaktionen. Die Reaktionsgleichung **IV.9** zeigt den Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.IV.9

IV.9 Umsetzung von 1,4-Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)benzol mit dem Aluminiumhydrid **4** im Verhältnis von 1 : 2.

Auch 1,4-Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)benzol reagiert bei Raumtemperatur nicht mit dem Aluminiumhydrid **4**, und die Reaktion trat erst nach dem Erwärmen auf 60 °C ein. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die Bis(trimethylsilyl)methylgruppen zwei Singuletts bei –0,31 und 0,28 ppm im Verhältnis von 1 : 18. Ein weiteres Signal bei 1,11 ppm mit einer Intensität von 9 Protonen wird der *tert*-Butylgruppe zugeschrieben. Weiterhin treten zwei Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von 6,34 und 6,99 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1 zu 2 auf, die vinyllischen Protonen bzw. den Protonen der Phenylgruppe zugeordnet werden. Ähnlich wie in Verbindung **22** traten im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale für die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ Gruppe bei 4,6 und 8,5 ppm auf. Die *tert*-Butylresonanzen erschienen bei 31,8 und 37,6 ppm, die Kohlenstoffatome des Benzolringes bei 124,9 und 153,2 ppm. Die $\text{AlC}=\text{CH}$ -Gruppe hat zwei Signale bei 142,6 und 156,0 ppm. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigt die *cis*-Addition der Al-H-Bindung an die Dreifachbindung und, wie erwartet, den Angriff der Aluminiumatome an die zum Benzolring α -ständigen Kohlenstoffatomen. Die Reaktionsgleichung **IV.10** zeigt den Verlauf der Umsetzung.



GLIV.10

IV.9.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **22** und **23**

Die Verbindung {1-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium-(3,3-dimethyl-1-butenyl)}benzol **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Abbildung **IV.6** zeigt die Molekülstruktur, und die Tabelle **IV.5** gibt eine Liste von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.17.1** bis **IX.17.5** des Anhangs.

Die Verbindung 1,4-Bis{1,1'-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium-(3,3-dimethylbutenyl)}benzol **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle aus C_6D_6 bei Raumtemperatur erhalten. Dabei entstanden farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die Abbildung **IV.7** zeigt die Molekülstruktur, und die Tabelle **IV.5** gibt einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.18.1** bis **IX.18.5** des Anhangs.

Die Verbindungen **22** und **23** stellen Produkte einer einfachen bzw. zweifachen Hydroaluminierung dar. In beiden Fällen binden die Aluminiumatome an die zum Benzolring α -ständigen Kohlenstoffatome während die Wasserstoffatome β -Positionen einnehmen. In allen Fällen wird *cis*-Addition beobachtet. Die Aluminiumatome sind jeweils trigonal planar von zwei Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen und von den α -Kohlenstoffatomen der Etheneinheiten koordiniert. Dies zeigen die Winkelsummen von $359,8^\circ$ für **22** und $359,9^\circ$ für **23**. In beiden Verbindungen liegen die Methingruppen, die *tert*-Butylgruppen sowie C5 (für **23** C6) mit den Aluminiumatomen und den Doppelbindungen in einer Ebene. Die Trimethylsilylgruppen und der Benzolring stehen senkrecht zu dieser Ebene. Dies wird durch die dazu gehörigen Torsionswinkel in Tabelle **IV.4** gezeigt. Die Bindungslängen für die Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen liegen mit ca. 196 pm im normalen Bereich.

Tab.IV.4 Ausgewählte Torsionswinkel von **22** und **23**. Die aufgeführten Atombezeichnungen gelten für **22**. Für **23** sind die Atome C3 und C4 zu vertauschen.

	22	23
Al-C3-C4-CT1	-176,7(2)	-174,0(1)
C1-Al-C3-C4	-4,1(2)	3,4(1)
C1-Al-C3-C5	177,0(1)	-172,85(8)
C2-Al-C3-C4	172,4(2)	-179,4(1)
C2-Al-C3-C5	-6,3(1)	4,2(1)

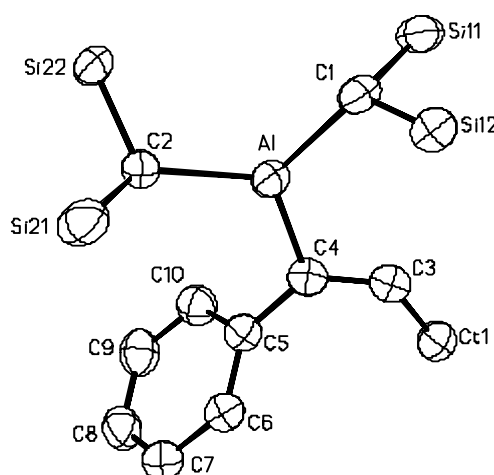


Abb.IV.6 Darstellung eines Moleküls von **22**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = inneres Kohlenstoffatom *tert*-Butylgruppe. Die Methylgruppen an Ct1 und die an den Siliciumatomen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tab.IV.5 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **22** und **23**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen.

Bindungslänge					
	22	23		22	23
Al-C1	196,3(3)	196,0(1)	C2-Si21	184,9(4)	186,3(1)
Al-C2	196,2(4)	195,6(1)	C2-Si22	187,3(3)	186,1(1)
Al-C4	197,2(2)	196,7(1)	C3-CT1	152,9(4)	152,4(2)
C1-Si11	187,9(3)	187,4(1)	C4-C3	134,1(3)	133,6(2)
C1-Si12	187,4(3)	188,0(1)	C4-C5	148,52	149,4(2)

Bindungswinkel					
	22	23		22	23
C2-Al-C1	127,4(2)	123,69(5)	Si21-C2-Al	110,4(2)	120,55(6)
C2-Al-C4	110,9(2)	114,31(5)	Si22-C2-Al	118,0(2)	107,67(6)
C1-Al-C4	121,51(9)	121,93(5)	C3-C4-C5	124,3(1)	124,1(1)
Si12-C1-Si11	116,2(1)	115,83(6)	C3-C4-Al	116,7(2)	118,86(8)
Si12-C1-Al	118,6(1)	121,31(6)	C5-C4-Al	118,91(6)	116,85(8)
Si11-C1-Al	113,1(1)	109,13(6)	C4-C3-CT1	132,5(2)	133,3(1)
Si21-C2-Si22	118,0(2)	117,63(6)			

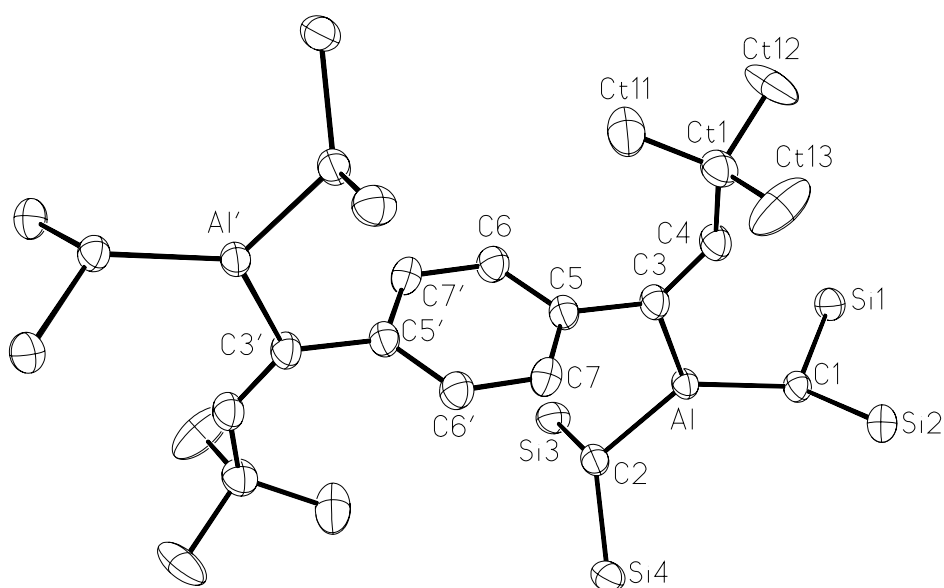
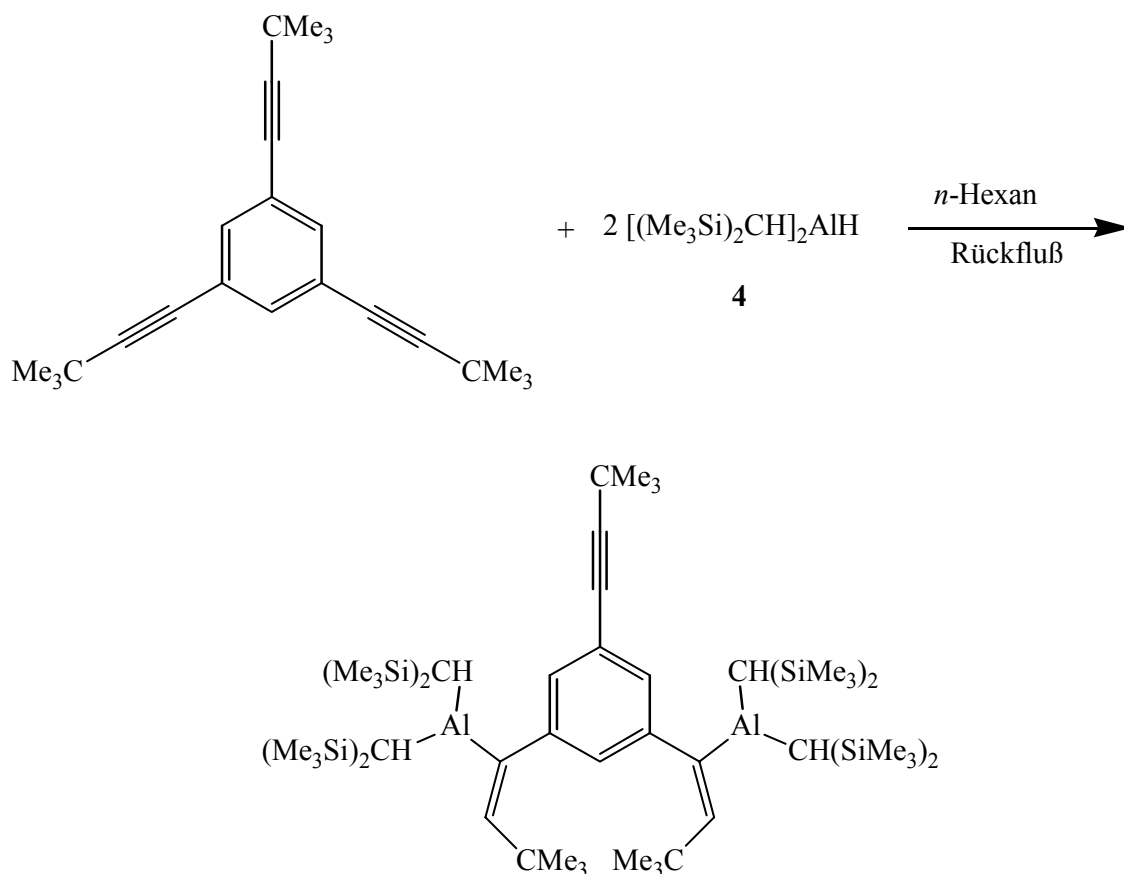


Abb.III.7 Darstellung eines Moleküls von **23**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Die Methylgruppen an den Siliciumatomen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

IV.10 Umsetzung von 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol (Trialkin) mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid **4** in den Verhältnissen von 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3

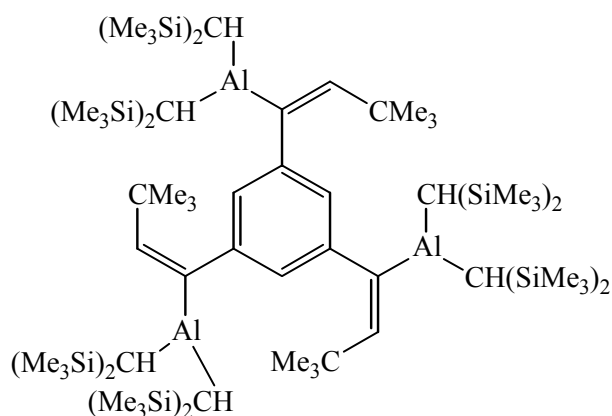
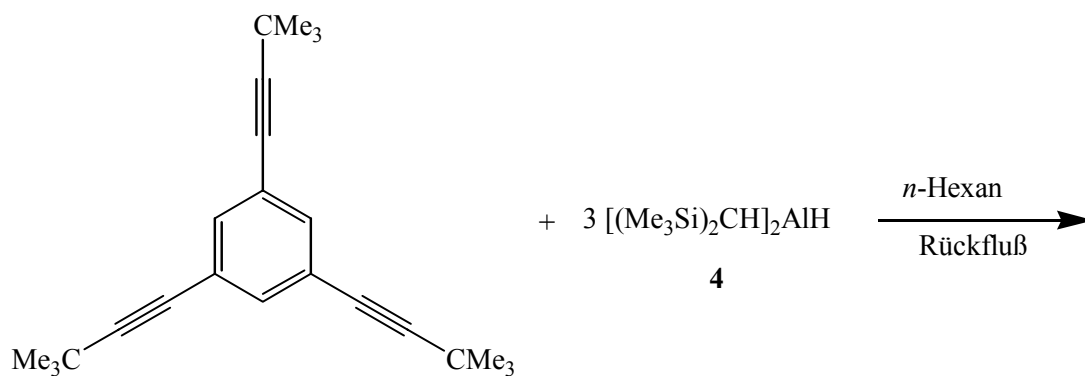
Die beiden Umsetzungen der Abschnitte **IV.8** und **IV.9** zeigten im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem Hydrid **3** keine Folgereaktionen, sondern nur die einfache *cis*-Addition der Al-H-Bindung an das Alkin. Wir versuchten im folgenden, ähnliche Reaktionen mit einem Trialkin zu realisieren.

Die Umsetzungen des Hydrids **4** mit dem Trialkin im Verhältnis 1 : 1 und 2 : 1 ergaben Rohprodukte, die sehr ähnliche ¹H-NMR-Spektren zeigten, so daß in beiden Reaktionen die gleiche Produkte entstanden. Dem Spektrum der 1 : 2 Umsetzung war ein zum Edukt gehörendes Signal zu entnehmen. Die Integration zeigte, daß ungefähr die Hälfte der Ausgangsverbindung unumgesetzt blieb. Für das Produkt treten zwei für Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen typische Signale bei –0,15 ppm und 0,30 ppm im Verhältnis 4 zu 72 auf. Weiterhin beobachtet man bei 1,10 und 1,22 ppm zwei Signale für die *tert*-Butylgruppen in einem Integrationsverhältnis von 9 : 18. Eine weitere Resonanz besitzt eine chemische Verschiebung von 6,23 ppm und repräsentiert zwei Protonen. Für die aromatischen Protonen beobachtet man ein Triplett bei 6,78 ppm sowie ein Dublett bei 7,21 ppm mit einer Kopplungskonstante von 1,2 Hz und einem Integrationsverhältnis von 1 : 2. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Sorten aromatischer Protonen hin. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind außerdem zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von 80,4 ppm und 98,3 ppm für die unumgesetzte Alkingruppe zu finden. Demnach tritt hier wahrscheinlich nur eine zweifache Hydroaluminierung ein, während ein Alkinrest intakt bleibt. Alle Versuche zur Züchtung von Einkristallen blieben ohne Erfolg. Die Reaktionsgleichung **IV.11** zeigt den möglichen Verlauf beider Umsetzungen.



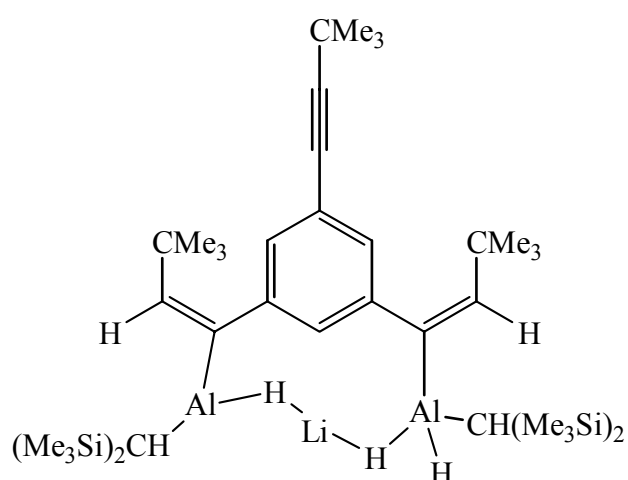
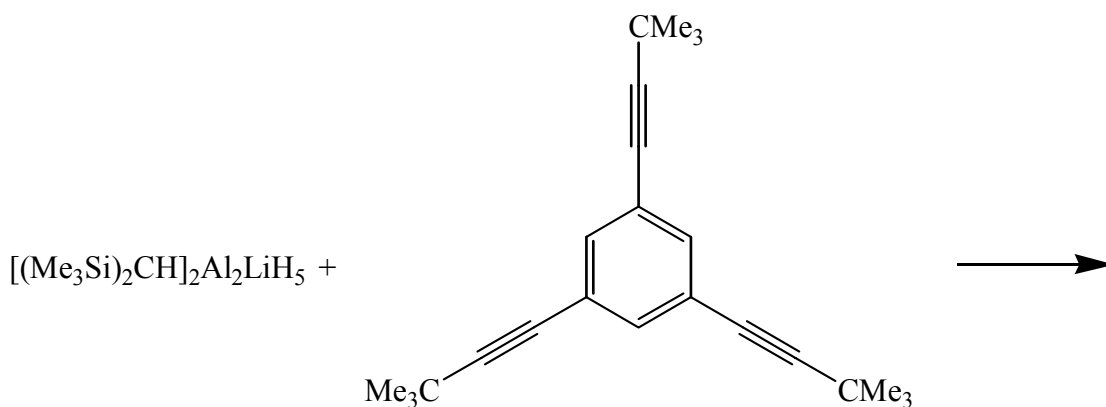
GL.IV.11

Die Umsetzung des Hydrids **4** mit dem Trialkin im Verhältnis 3 : 1 führte zu einer dreifachen Hydroaluminierungsreaktion. Dies wird durch das ¹H-NMR-Spektrum des Roheproduktes belegt. Für die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe werden Resonanzen bei –0,03 und eine weitere bei 0,50 ppm im Verhältnis von 2 zu 36 beobachtet. Ein Singulett bei 1,35 ppm für neun Protonen wird den *tert*-Butylgruppen zugerechnet. Für die Phenylprotonen und die Vinylwasserstoffatome treten Resonanzen bei 6,38 und 6,82 ppm im Verhältnis von 1 zu 1 auf. Dieses Spektrum belegt eindeutig die dreifache Hydroaluminierung ohne weitere Folgereaktionen. Das Produkt ließ sich durch Umkristallisieren nicht reinigen. Auch die Züchtung von Einkristallen gelang nicht. Deswegen ist die Konstitutionsermittlung nur anhand des ¹H-NMR-Spektrums möglich. Die Reaktionsgleichung **IV.12** zeigt den möglichen Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.IV.12

Aufgrund einer wahrscheinlichen Verunreinigung des Hydrides mit Lithiumhydrid bildete sich bei dieser Reaktion in sehr geringer Ausbeute ein farbloses Nebenprodukt. Wegen der geringen isolierten Menge und der Schwerlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln gelang die spektroskopische Charakterisierung nicht. Die Konstitution dieses Nebenprodukts wurde durch Kristallstrukturbestimmung aufgeklärt. Seine Bildung läßt sich formal durch Hydroaluminierung zweier $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen des Trialkins mit „ $\text{LiAl}_2\text{H}_5\text{R}_2$ “ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) erklären. Im Festkörper tritt, wie unten dargestellt, Dimerisierung ein. Die hypothetische Reaktionsgleichung **IV.13** zeigt die schematische Abbildung einer monomeren Einheit des Produktes.



24

Gl.IV.13

IV.10.1 Diskussion der Kristallstruktur von **24**

Verbindung **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan auf -15 °C erhalten. Die Abbildung **IV.8** zeigt die Molekülstruktur, und die Tabelle **IV.6** gibt eine Liste ausgewählter Bindungslängen und -winkel. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.19.1** bis **IX.19.5** des Anhangs.

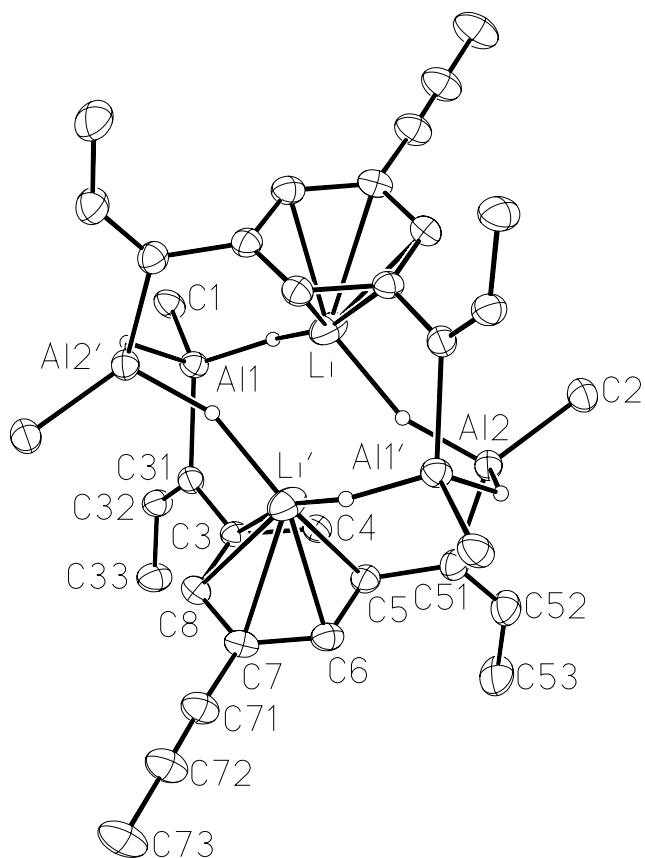


Abb.IV.8 Darstellung eines Moleküls von **24**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. C1 und C2 = Methinkohlenstoffatome der Bis(trimethylsilyl)methylgruppen. C33; C53 und C73 = innere C-Atome von *tert*-Butylgruppen. Die Trimethylsilylgruppen an C1 und C2 sowie die Methylgruppen an C33, C53 und C73 wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Wie schon im Abschnitt **IV.10** erwähnt, bildet Verbindung **24** eine dimere Struktur, in der zwei doppelt hydroalumierte Trialchine über Li-H-Al-Brücken und eine Wechselwirkung des Lithiumatoms mit der Phenylgruppe miteinander verbunden sind. Die dritte Alkingruppe ist jeweils an der Reaktion nicht beteiligt. Die Lithiumatome liegen nahezu zentriert über den Phenylgruppen der zweiten monomeren Einheit. Die Abstände zwischen den Lithiumatomen und den Kohlenstoffatomen der Benzolringe betragen durchschnittlich 250 pm (241-273 pm).

Außerdem ist jedes Lithiumatom von zwei Wasserstoffatomen umgeben, die Bindungslängen betragen Li-H3 = 187,5 pm bzw. Li-H3 = 190,3 pm (Winkel von H2-Li-H3 = 111,3°). Die Aluminiumatome sind von zwei Wasserstoffatomen und einer Bis(trimethylsilyl)methylgruppe sowie von den α -Kohlenstoffatomen der Doppelbindungen umgeben. Die Bindungslängen zwischen den Aluminium- und den Wasserstoffatomen betragen: Al1-H1 = 171,0; Al1-H2 = 157,8 und Al2-H3 = 159,5 pm. Die Winkel an den Wasserstoffatomen besitzen Werte von 144,6° für Li-H2-Al1 bzw. 157,0° für Li-H3-Al2 und weichen damit deutlich von der Linearität ab. Die Aluminiumatome besitzen eine stark verzerrte tetraedrische Umgebung, dies wird durch die Bindungswinkel zwischen 99,3° für H1-Al1-H2 und 116,2° für C1-Al1-C31 bestätigt. Die Al-C-Bindungslängen liegen mit 197,7 pm für Al1-C1 bzw. 200,0 pm für Al1-C31 im normalen Bereich. Die Doppelbindungen haben eine Bindungslänge von 134,1 für C31-C32 bzw. 134,2 pm für C51-C52. Die Dreifachbindungslänge (C71-C72 = 119,7 pm) liegt ebenfalls im normalen Bereich.

Tab.IV.6 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **24**.

Bindungslängen			
Al1-C1	197,7(2)	C32-C33	152,8(3)
Al1-C31	200,0(2)	C51-C52	134,2(4)
Al2-C2	196,9(3)	C52-C53	151,8(4)
Al2-C51	199,1(3)	C71-C72	119,7(4)
C1-Si11	186,4(3)	C72-C73	147,9(4)
C1-Si12	187,3(3)	Li-C6`	241,0(5)
C2-Si21	184,8(3)	Li-C5`	246,1(5)
C2-Si22	186,9(3)	Li-C7`	253,4(5)
C3-C31	148,8(3)	Li-C4`	257,4(5)
C5-C51	149,3(3)	Li-C8`	267,0(5)
C7-C71	144,3(3)	Li-C3`	273,0(5)
C31-C32	134,1(3)		
Bindungswinkel			
C1-Al1-C31	116,2(1)	C3-C31-Al1	119,8(2)
C2-Al2-C51	126,4(1)	C31-C32-C33	133,9(2)
Si11-C1-Si12	116,6(1)	C52-C51-C5	124,5(2)
Si11-C1-Al1	117,2(2)	C52-C51-Al2	122,4(2)
Si12-C1-Al1	108,1(1)	C5-C51-Al2	112,8(2)
Si21-C2-Si22	118,6(1)	C51-C52-C53	134,0(3)
Si21-C2-Al2	113,4(1)	C52-C53-C532	106,8(3)
Si22-C2-Al2	113,7(1)	C72-C71-C7	177,5(3)
C32-C31-C3	123,4(2)	C71-C72-C73	179,5(3)
C32-C31-Al1	116,2(2)	C6`-Li-C5`	33,4(1)

C6'-Li-C7'	32,7(1)	C7'-Li-C8'	31,37(9)
C5'-Li-C7'	58,3(1)	C4'-Li-C8'	54,4(1)
C6'-Li-C4'	57,4(1)	C6'-Li-C3'	66,1(1)
C5'-Li-C4'	32,2(1)	C5'-Li-C3'	56,3(1)
C7'-Li-C4'	65,7(1)	C7'-Li-C3'	55,1(1)
C6'-Li-C8'	56,9(1)	C4'-Li-C3'	30,39(9)
C5'-Li-C8'	66,5(1)	C8'-Li-C3'	30,06(9)

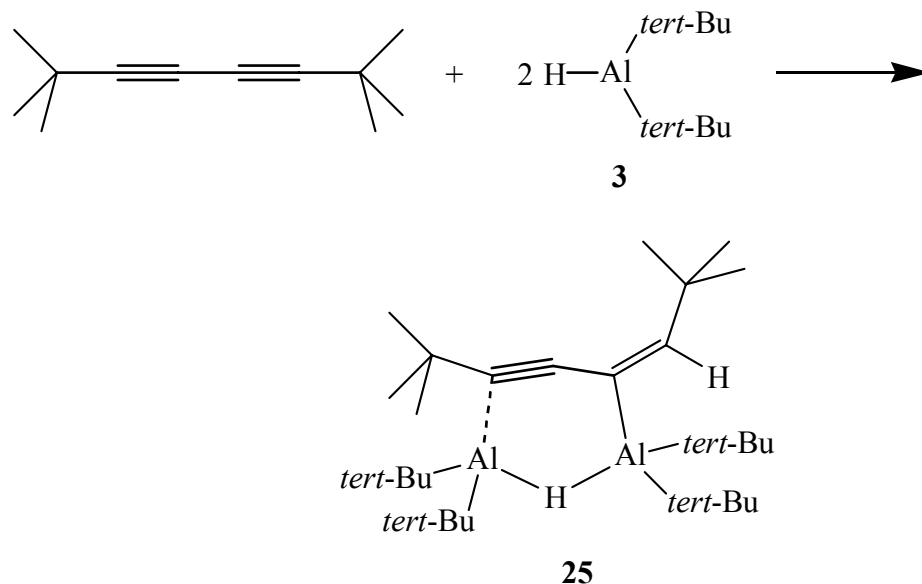
Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: $-x+1, -y, -z+1$

IV.11 Umsetzung von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (Octadiin) mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3** im Verhältnis von 1 : 1 und 1 : 2

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde die Hydroaluminierung von 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-1,3-butadiin beschrieben. Wie erwartet, verläuft die Hydroaluminierung dieser Verbindung unter Angriff der Aluminiumatome auf die siliciumgebundenen endständigen Kohlenstoffatome. Für die Hydroaluminierung des Octadiins wird eine andere Reaktion erwartet, wobei die Diorganylaluminiumgruppen jetzt möglicherweise an die inneren Kohlenstoffatome der Butadiingruppe binden könnten. Die Umsetzung wurde in *n*-Hexan bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit zwei Äquivalenten Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid je Mol des Octadiins durchgeführt. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte ein unerwartetes Spektrum, in dem zwei Signale bei 0,98 ppm und 1,22 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 9 zu 9 und ein weiteres Signal mit der chemischen Verschiebung von 1,30 ppm für 36 Protonen auftauchten. Ein breites Signal bei 2,76 ppm deutete das Vorliegen hydridischer Protonen an. Es besitzt die gleiche Intensität wie eine Resonanz bei 6,01 ppm. Obwohl die Umsetzung quantitativ ablief und das Spektrum keine weiteren Signale unbekannter Verbindungen zeigte, blieb die Konstitution des Produktes zunächst unbekannt.

Die Umsetzung beider Edukte unter gleichen Bedingungen im Verhältnis 1 zu 1 führte laut NMR-Spektrum zum gleichen Produkt. Ein Teil des Diins blieb allerdings unumgesetzt. Erst eine Einkristallstrukturanalyse zeigte, daß die Hydroaluminierung hier nur an einer der beiden Dreifachbindungen eingetreten ist. Das zweite Aluminiumatom wird über eine dative Bindung an das terminale Kohlenstoffatom

der intakten Dreifachbindung koordiniert. Das hydridische Wasserstoffatom ist zwischen den beiden Aluminiumatomen in einer 2e-3z-Bindung gebunden. Reaktionsgleichung **IV.14** zeigt den Verlauf dieser Umsetzung.



Gl.IV.14

IV.11.1 Diskussion der Kristallstruktur von **25**

Verbindung **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Lösung in *n*-Hexan auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Abbildung **IV.9** zeigt die Molekülstruktur und die Tabelle **IV.7** gibt die Bindungslängen und –winkel an. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern finden sich in den Tabellen **IX.20.1** bis **IX.20.4** des Anhangs.

Wie schon im Abschnitt **IV.11** erwähnt, ergab die Umsetzung des Octadiins mit zwei Äquivalenten Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid ein unerwartetes Produkt, da eine der Al-H-Bindungen (Al1) keine Hydroaluminierungsreaktion einging. Dieses Atom ist vielmehr über eine dative Bindung an das am terminale Kohlenstoffatom der intakten Dreifachbindung gebunden. Beide Aluminiumatome werden über eine 2e-3z-Al-H-Al-Bindung miteinander verbrückt, so daß beide koordinativ gesättigt mit der Koordinationszahl vier vorliegen. Der Abstand zwischen Al1 und C1 ist mit 216,2

pm recht lang, während zwischen Al2 und C3 mit 205,3 pm ein normaler Wert für vierfach koordinierte Aluminiumatome gefunden wird. Das verbrückende Wasserstoffatom liegt etwa in der Mitte zwischen beiden Aluminiumatomen (Al1-H1 = 173 pm und Al2-H1 = 170 pm). Beide Aluminiumatome sind trigonal pyramidal umgeben, wobei das Wasserstoffatom an der Spitze der Pyramide steht. Die C≡C-Dreifachbindung (C1≡C2) ist mit 125,6 pm gegenüber dem Standardwert (120 pm) verlängert. Die exocyclische Doppelbindung C3=C4 liegt mit 133,8 pm im normalen Bereich, wobei die Bindung zwischen den Atomen C2-C3 mit 136,7 pm sehr kurz ist. Dies deutet möglicherweise auf das Vorliegen eines elektronisch delokalisierten Systems hin. Die Gruppe C1-C2, die möglicherweise als Dreifachbindung beschrieben wurde, ist nicht linear, mit 162,9° an C2 und 135,1° an C1 treten vielmehr beträchtliche Abweichungen vom idealen Winkel 180° auf.

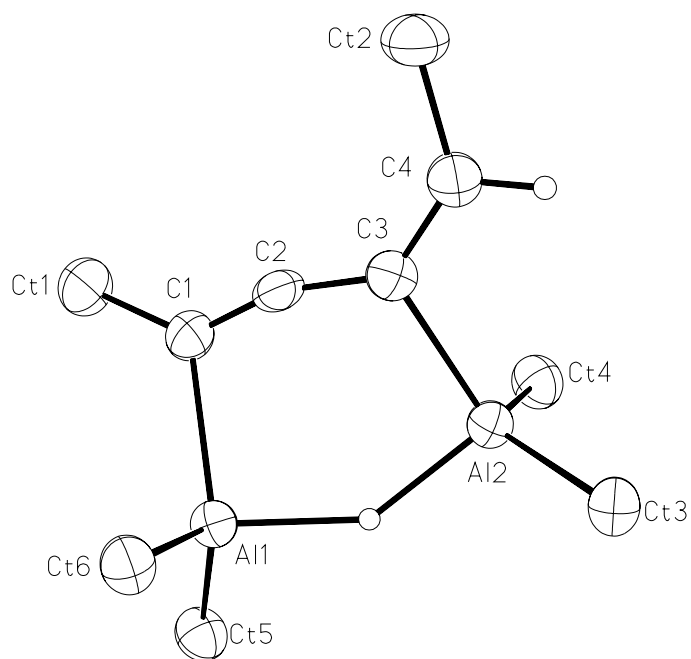


Abb.III.9 Darstellung eines Moleküls von **25**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. CT = innere C-Atome der *tert*-Butylgruppen. Die Methylgruppen an den *tert*-Butylgruppen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tab.III.7 Vollständige Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **25**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen.

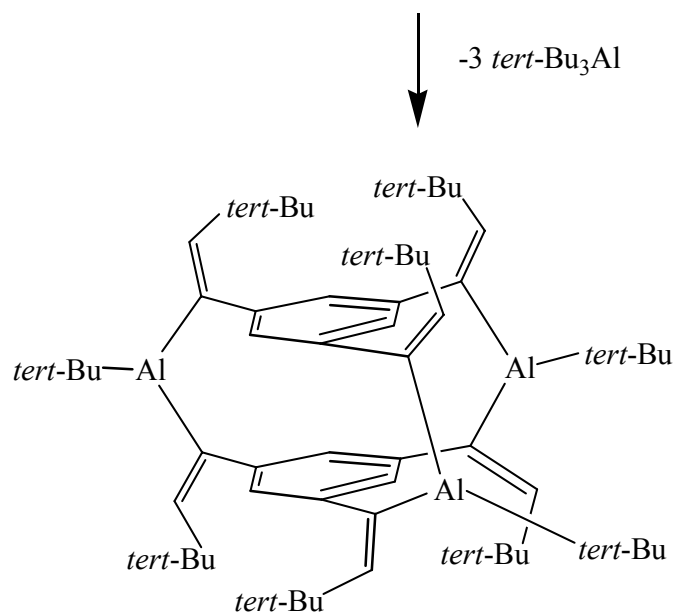
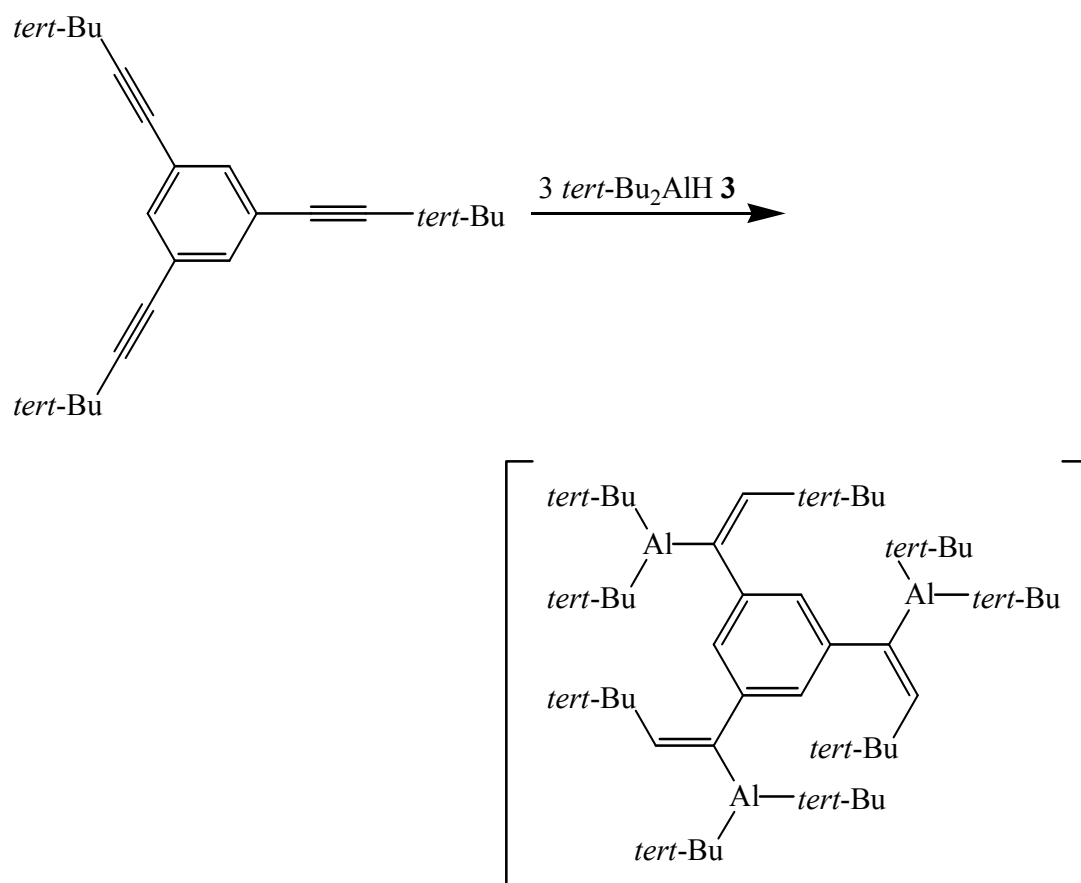
Bindungslängen			
Al1-CT6	200,6(2)	CT2-CT22	152,6(9)
Al1-CT5	201,4(2)	CT2-CT2A	152,1(5)
Al1-C1	216,2(2)	CT2-CT23	152,0(9)
Al1-H1	173(2)	CT2-CT2C	151,8(9)
Al2-CT3	199,7(2)	CT2-CT2B	153,6(8)
Al2-CT4	200,6(2)	CT2-CT21	152,1(8)
Al2-C3	205,8(2)	CT3-CT33	151,5(4)
Al2-H1	170(2)	CT3-CT32	151,8(4)
C1-C2	125,6(3)	CT3-CT31	153,1(4)
C1-CT1	152,6(3)	CT4-CT41	153,3(4)
C2-C3	136,7(3)	CT4-CT42	153,1(4)
C3-C4	133,8(3)	CT4-CT43	153,8(4)
C4-CT2	150,3(3)	CT5-CT51	151,6(4)
CT1-CT13	151,4(9)	CT5-CT53	152,2(4)
CT1-CT1B	150,2(9)	CT5-CT52	154,0(4)
CT1-CT1A	152,9(5)	CT6-CT62	153,2(3)
CT1-CT12	153,4(9)	CT6-CT61	153,5(3)
CT1-CT11	153,6(9)	CT6-CT63	153,5(4)
CT1-CT1C	155,9(8)		
Bindungswinkel			
CT6-Al1-CT5	120,3(1)	C1-CT1-CT1A	108,0(7)
CT6-Al1-C1	105,48(9)	CT13-CT1-CT12	108(1)
CT5-Al1-C1	121,0(1)	CT1B-CT1-CT12	13(2)
CT6-Al1-H1	113,1(7)	C1-CT1-CT12	108,9(9)
CT5-Al1-H1	97,6(7)	CT1A-CT1-CT12	125(1)
C1-Al1-H1	96,2(8)	CT13-CT1-CT11	112(1)
CT3-Al2-CT4	121,0(1)	CT1B-CT1-CT11	92(2)
CT3-Al2-C3	115,4(1)	C1-CT1-CT11	103(1)
CT4-Al2-C3	106,5(1)	CT1A-CT1-CT11	26(1)
CT3-Al2-H1	103,9(7)	CT12-CT1-CT11	105(1)
CT4-Al2-H1	112,4(7)	CT13-CT1-CT1C	20(1)
C3-Al2-H1	94,3(8)	CT1B-CT1-CT1C	107,9(6)
C2-C1-CT1	135,1(2)	C1-CT1-CT1C	106,3(4)
C2-C1-Al1	99,9(1)	CT1A-CT1-CT1C	107,9(7)
CT1-C1-Al1	124,4(2)	CT12-CT1-CT1C	98(1)
C1-C2-C3	162,9(2)	CT11-CT1-CT1C	132(1)
C4-C3-C2	135,3(2)	CT22-CT2-C4	109,0(7)
C4-C3-Al2	117,6(2)	CT22-CT2-CT2A	83,0(8)
C2-C3-Al2	106,1(2)	C4-CT2-CT2A	112,6(5)
C3-C4-CT2	129,7(2)	CT22-CT2-CT23	119(1)
CT13-CT1-CT1B	114(1)	C4-CT2-CT23	104,1(8)
CT13-CT1-C1	117,1(8)	CT2A-CT2-CT23	127(1)
CT1B-CT1-C1	114,2(6)	CT22-CT2-CT2C	130(1)
CT13-CT1-CT1A	87(1)	C4-CT2-CT2C	110,7(5)
CT1B-CT1-CT1A	112,2(9)	CT2A-CT2-CT2C	107,6(8)

CT23-CT2-CT2C	20(1)	CT41-CT4-CT42	108,3(2)
CT22-CT2-CT2B	32,3(9)	CT41-CT4-CT43	106,9(2)
C4-CT2-CT2B	107,1(4)	CT42-CT4-CT43	108,7(2)
CT2A-CT2-CT2B	112,4(6)	CT41-CT4-A12	113,8(2)
CT23-CT2-CT2B	90(1)	CT42-CT4-A12	112,2(2)
CT2C-CT2-CT2B	106,2(5)	CT43-CT4-A12	106,6(2)
CT22-CT2-CT21	105,6(9)	CT51-CT5-CT53	108,3(2)
C4-CT2-CT21	109,6(6)	CT51-CT5-CT52	107,2(2)
CT2A-CT2-CT21	23,4(9)	CT53-CT5-CT52	107,6(2)
CT23-CT2-CT21	108(1)	CT51-CT5-A11	112,3(2)
CT2C-CT2-CT21	88,1(7)	CT53-CT5-A11	116,5(2)
CT2B-CT2-CT21	132,3(6)	CT52-CT5-A11	104,2(2)
CT33-CT3-CT32	107,4(2)	CT62-CT6-CT61	107,9(2)
CT33-CT3-CT31	108,0(3)	CT62-CT6-CT63	107,5(2)
CT32-CT3-CT31	107,9(2)	CT61-CT6-CT63	107,6(2)
CT33-CT3-A12	113,7(2)	CT62-CT6-A11	109,9(2)
CT32-CT3-A12	111,2(2)	CT61-CT6-A11	112,7(2)
CT31-CT3-A12	108,3(2)	CT63-CT6-A11	110,9(2)

IV.12 Umsetzung von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid **3** mit 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol

Die Umsetzung beider Edukte erfolgte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in möglichst wenig *c*-Pentan. Man ließ das Reaktionsgemisch über Nacht rühren und dabei das Kältebad langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung färbte sich leicht gelb, und beim Öffnen des Reaktionsgefäß wird sie sofort grün. Nach einigen Minuten bei Raumtemperatur erfolgte eine Entfärbung der Lösung, und sie nahm wieder die gelbe Farbe an. Bei tiefen Temperaturen bleibt die grüne Farbe erhalten. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Reaktion mit Spuren von Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit. Das Reaktionsgemisch wird ohne Aufarbeitung bei $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei bis drei Wochen aufbewahrt, wobei ein farbloser amorpher Niederschlag allmählich ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel abpipettiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffs zeigte zwei nach tiefem Feld verschobene Signale bei 5,98 und 6,31 ppm im Verhältnis 1 zu 1. Für die beiden *tert*-Butylgruppen beobachtet man ebenfalls zwei Signale bei 1,10 und 1,36 ppm im Verhältnis von 2 zu 1. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten zwei Resonanzen für den Benzolring bei 121,92 (C=CH) und 150,01 ppm (C=CH) auf. Die Ethenyleinheit zeigte zwei Resonanzen bei 145,88 (AlC=CH) und 154,56 ppm (AlC=CH). Die an Aluminium gebundenen *tert*-Butylgruppen ergaben zwei Resonanzen bei 19,5 (AlCMe₃) und 30,8 ppm (AlCMe₃).

Die beiden Resonanzen bei 31,90 (CMe₃) und 37,33 ppm (CMe₃) werden den *tert*-Butylgruppen an den C=C-Doppelbindungen zugeordnet. Der farblose und schwerlösliche Rückstand wird in wenigen ml *n*-Pentan unter Erwärmung des Reaktionsgefäßes aufgenommen. Bei –15 °C bildeten sich hexagonale Plättchen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, die jedoch keine sehr gute Strukturlösung ergaben. Daher wurde das Produkt in THF aufgenommen. Durch langsames Aufkonzentrieren der Lösung bei Raumtemperatur erhielt ich Kristalle, des THF-Addukts, die für die Röntgenstrukturanalyse besser geeignet waren. Ein in THF-d₈ aufgenommenes NMR-Spektrum unterscheidet sich nur geringfügig von dem ursprünglichen Spektrum. So sind die beiden Resonanzen im Tieffeld-Bereich leicht zu Werten von 5,91 und 5,54 ppm verschoben. Die beiden Signale im Alkylbereich haben die Verschiebungen von 0,89 und 1,08 ppm. Weiterhin treten zwei Resonanzen der THF Moleküle bei 1,77 und 3,61 ppm mit einer H-H-Kopplungskonstante von 6,5 Hz auf.



26

GL.IV.15

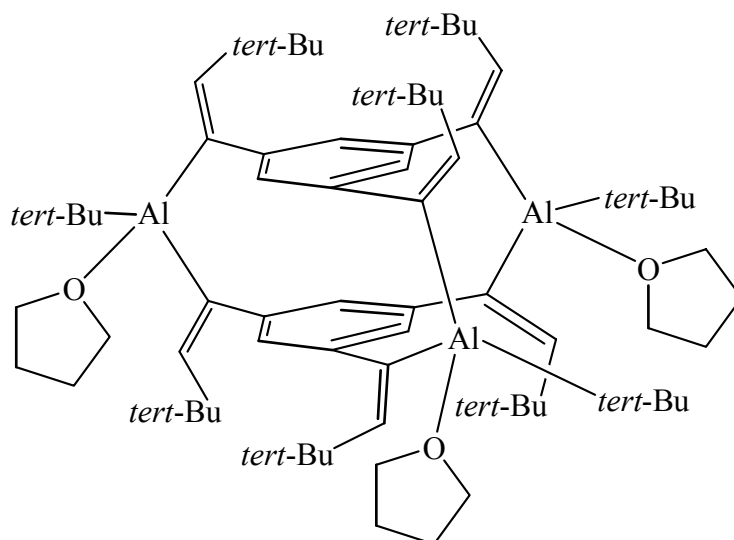


Abb.III.8 Darstellung des Moleküls **27** mit den drei an die Aluminiumatome koordinierten THF-Molekülen.

IV.12.1 Diskussion der Kristallstrukturen von **26** und **27**

Verbindung **26** kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Auflösen des reinen Produktes in *n*-Pentan und Abkühlen auf -15°C erhalten. Die Abbildung **IV.11** zeigt die Molekülstruktur, und die Tabelle **IV.8** gibt eine Liste ausgewählter Bindungslängen und -winkel. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.21.1** bis **IX.21.5** des Anhangs.

Verbindung **27** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Aufkonzentrieren einer THF-Lösung über mehrere Tage bei Raumtemperatur erhalten. Das Lösungsmittel THF wurde nur zur Kristallzüchtung verwendet und erst nach Ende der Reaktion zugesetzt. Die Abbildung **IV.11** zeigt die Molekülstruktur, und die Tabelle **IV.8** gibt eine Liste ausgewählter Bindungslängen und -winkel. Kristalldaten, Angaben zu den Atomkoordinaten, zu isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern sowie eine vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen **IX.22.1** bis **IX.22.5** des Anhangs.

Beide Verbindungen **26** und **27** besitzen eine käfigartige Struktur mit einem [3,3,3]-Cyclophan-Gerüst, wobei drei Aluminiumatome die verbrückende Position einnehmen. Aluminium- und Wasserstoffatome an den C=C-Doppelbindungen nehmen *cis*-Positionen ein. Die Aluminiumatome in **26** besitzen eine trigonale planare Umgebung, wie die Winkelsumme von $359,9^\circ$ um die Aluminiumatome belegt. Die Koordinationssphären an den Aluminiumatomen in **27** sind sehr ähnlich, daher beschränke ich die Diskussion auf das Atom Al1. Es ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkel zwischen den Kohlenstoffatomen der Doppelbindungen und dem Aluminiumatom (C04-Al1-C01) beträgt $119,6^\circ$. Die Bindungswinkel zwischen der an Al1 gebundenen *tert*-Butylgruppe und den Doppelbindungen (Ct1-Al1-C01 und Ct1-Al1-C04) besitzen Werte von $113,5^\circ$ und $114,3^\circ$. Das THF-Molekül koordiniert mit seinem Sauerstoffatom an Al1 und steht mit $\text{O1-Al1-C01} = 99,5^\circ$ und $\text{O1-Al1-C04} = 98,5^\circ$ nahezu senkrecht auf der durch die Kohlenstoffatome aufgespannten Ebene. Die Bindungslängen der Al-C- bzw. Al-Ct-Bindungen unterscheiden sich in beiden Verbindungen um ca. 5 pm. Während in **26** die Bindungen zu den Alkenkohlenstoffatomen 196,9 pm (Al1-C01) bzw. 195,5 pm (Al1-C04) betragen, besitzen die gleichen Bindungen in **27** Werte von 199,0 bzw. 199,3 pm. Die Al-Ct1-Bindungslängen betragen 197,8 bzw. 200,8 pm. Dieser Unterschied beruht auf der Koordination des THF-Moleküls über das p_z -Orbital und der Erhöhung der Koordinationszahl des Aluminiums auf vier. Die Bindungslänge Al1-O beträgt 193,5 pm. Die Doppelbindungen in beiden Verbindungen **26** und **27** sind mit 134 bis 135 pm nahezu gleich lang. Die Benzolringe in **26** und **27** zeigen eine ekliptische Anordnung.

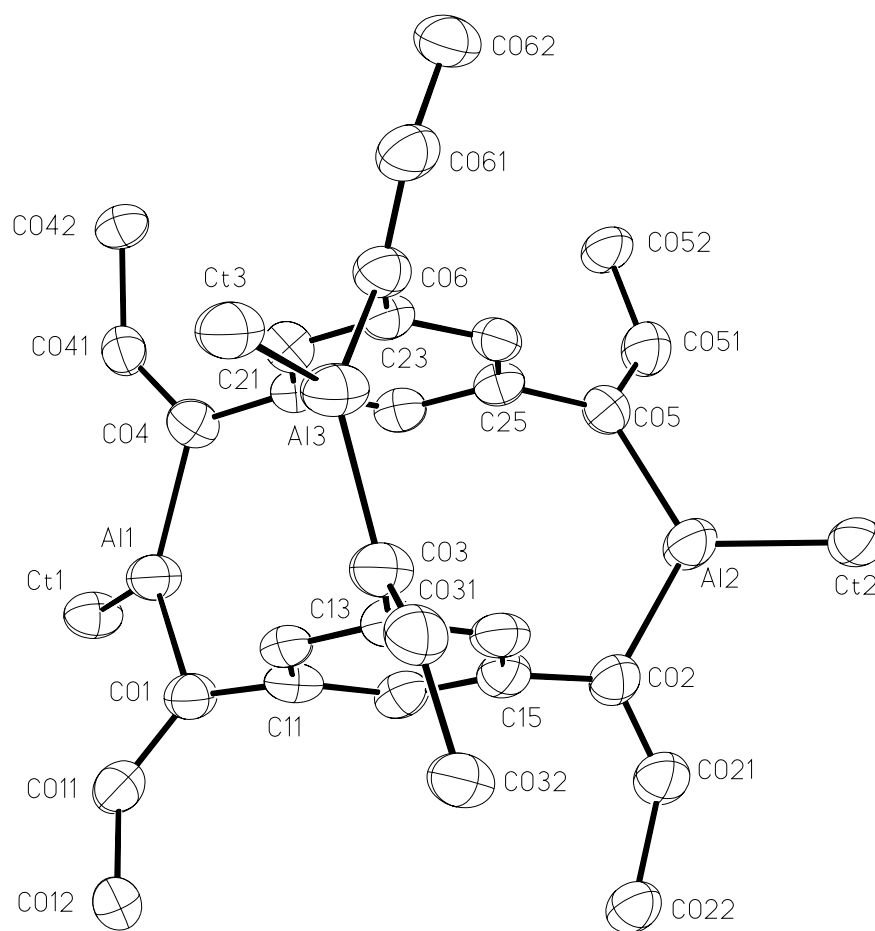


Abb.IV.11 Darstellung eines Moleküls von **26**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. C012; C022; C032; C042; C052 und C062 sowie Ct = innere C-Atome der *tert*-Butylgruppen. Die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

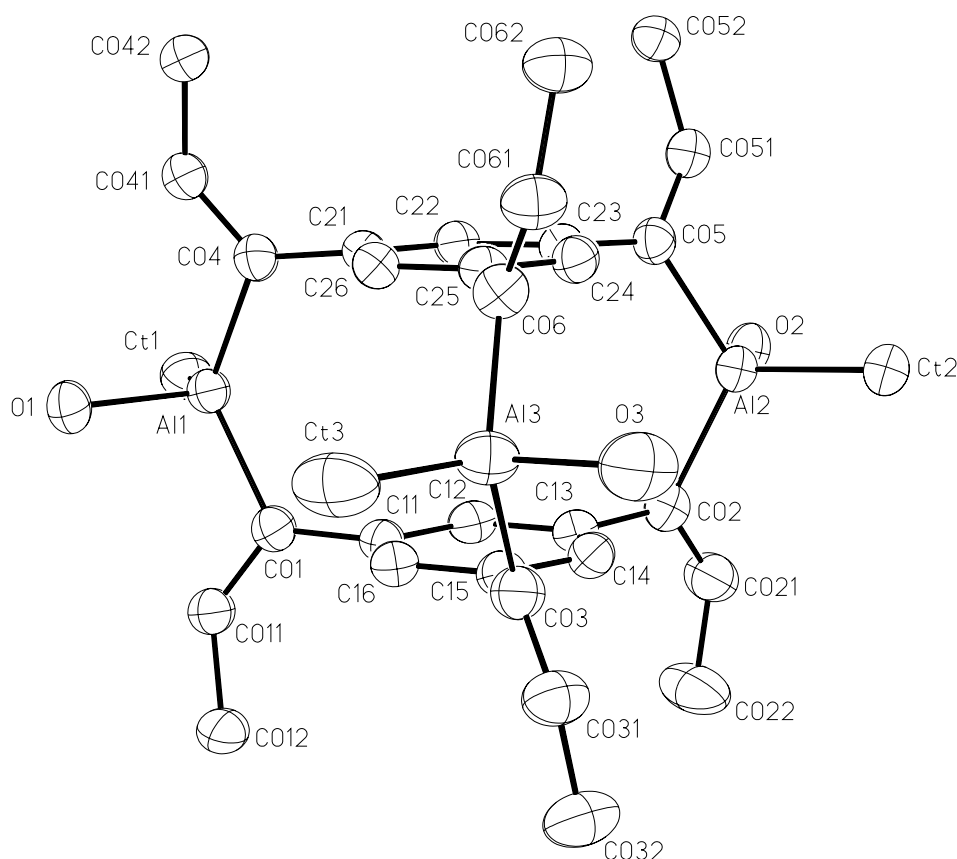


Abb.IV.12 Darstellung eines Moleküls von **27**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der jeweiligen Atome mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Ct = innere C-Atome der *tert*-Butylgruppen. O = Sauerstoffatome der THF Moleküle. Die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen und die CH₂-Gruppen der THF-Moleküle wurden zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Tab.IV.8 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] (außer Wasserstoff) für **26** und **27**. CT= Kohlenstoffatome von *tert*-Butylgruppen. Die Atomgruppen C13 mit C15 sowie C23 mit C25 sind für **26** zu vertauschen

Bindungslängen					
	26	27		26	27
Al1-O1		193,5(2)	Al3-C06	195,2(8)	198,6(3)
Al1-C04	195,3(8)	199,0(3)	Al3-C03	196,2(8)	198,7(3)
Al1-C01	196,9(8)	199,3(3)	Al3-CT3	199,0(8)	201,3(4)
Al1-CT1	197,8(7)	200,8(3)	C01-C011	135,2(10)	134,5(4)
Al2-O2		193,0(2)	C01-C11	149,2(11)	149,2(4)
Al2-C02	194,7(8)	198,6(3)	C011-C012	152,2(11)	152,0(4)
Al2-C05	195,6(8)	198,7(3)	C02-C021	134,6(11)	134,1(4)
Al2-CT2	198,5(8)	201,4(3)	C02-C15	149,5(11)	149,6(4)
Al3-O3		192,5(3)	C021-C022	155,6(11)	150,7(5)

C03-C031	134,8(10)	135,1(4)	C05-C051	134,9(11)	134,7(4)
C03-C15	148,6(11)	149,3(4)	C05-C23	149,2(11)	149,2(4)
C031-C032	154,7(10)	153,0(5)	C051-C052	151,8(11)	152,2(4)
C04-C041	134,2(10)	134,3(4)	C06-C061	135,9(10)	135,0(4)
C04-C21	149,4(10)	149,7(4)	C06-C25	148,2(11)	150,0(4)
C041-C042	152,6(10)	151,2(4)	C061-C062	154,1(11)	151,9(4)

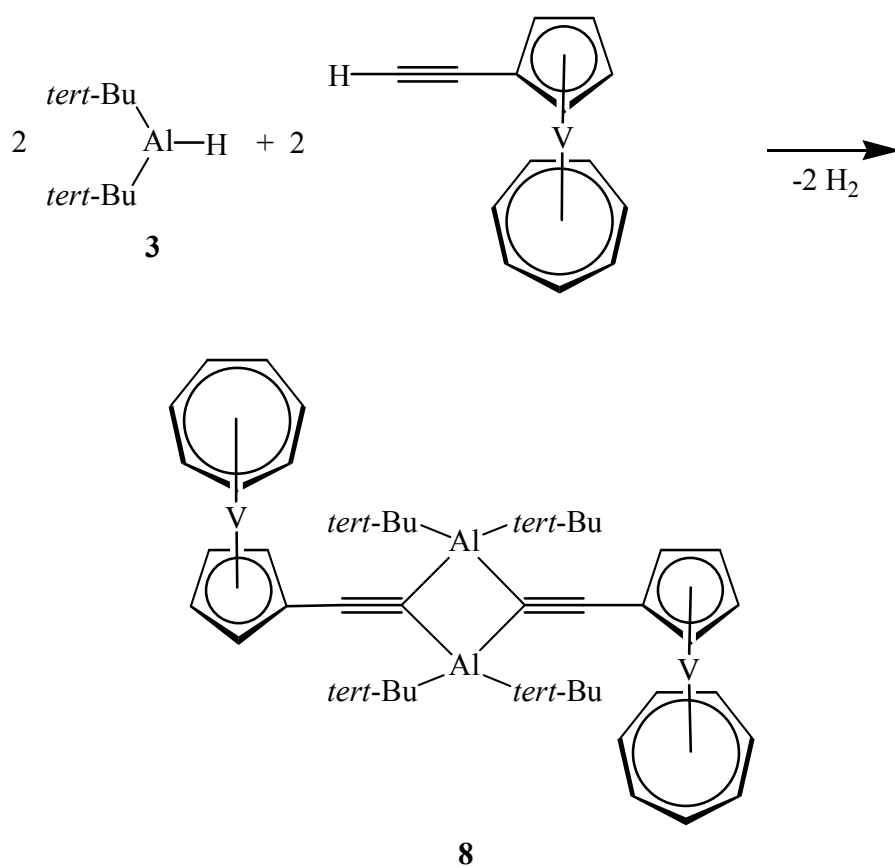
Bindungswinkel

	26	27		26	27
O1-Al1-C01		99,5(1)	C01-C011-C012	132,8(7)	134,1(3)
O1-Al1-C04		98,5(1)	C021-C02-C13	122,4(7)	123,9(3)
O1-Al1-CT1		108,0(1)	C021-C02-Al2	116,4(6)	115,8(2)
C01-Al1-CT1	120,3(3)	113,5(1)	C13-C02-Al2	121,2(6)	120,0(2)
C04-Al1-CT1	118,7(3)	114,26(3)	C02-C021-C022	134,4(8)	134,3(3)
C04-Al1-C01	120,8(3)	119,6(1)	C031-C03-C15	124,2(7)	123,8(3)
O2-Al2-C02		100,4(1)	C031-C03-Al3	113,7(6)	116,2(2)
O2-Al2-C05		99,6(1)	C15-C03-Al3	121,9(6)	119,9(2)
O2-Al2-CT2		107,1(1)	C03-C031-C032	132,5(8)	133,7(3)
C05-Al2-CT2	119,9(4)	113,5(1)	C041-C04-C21	123,6(7)	124,1(3)
C05-Al2-CT2	118,8(4)	113,5(1)	C041-C04-Al1	115,7(6)	115,4(2)
C05-Al2-C02	121,0(3)	119,6(1)	C21-C04-Al1	120,7(5)	120,3(2)
O3-Al3-C03		99,3(1)	C04-C041-C042	134,0(7)	134,2(3)
O3-Al3-C06		99,9(1)	C051-C05-C23	123,8(7)	123,8(3)
O3-Al3-CT3		108,2(2)	C051-C05-Al2	116,9(6)	115,7(2)
C03-Al3-CT3	119,7(4)	113,1(2)	C23-C05-Al2	119,2(5)	120,4(2)
C06-Al3-CT3	120,7(4)	113,4(2)	C05-C051-C052	133,0(8)	133,0(8)
C06-Al3-C03	119,6(3)	119,9(1)	C061-C06-C25	125,5(7)	122,5(3)
C011-C01-C11	124,6(7)	123,0(3)	C061-C06-Al3	115,6(6)	115,2(2)
C011-C01-Al1	116,4(6)	113,5(2)	C25-C06-Al3	118,9(5)	122,2(2)
C11-C01-Al1	119,0(5)	123,5(2)	C06-C061-C062	132,0(8)	133,7(3)

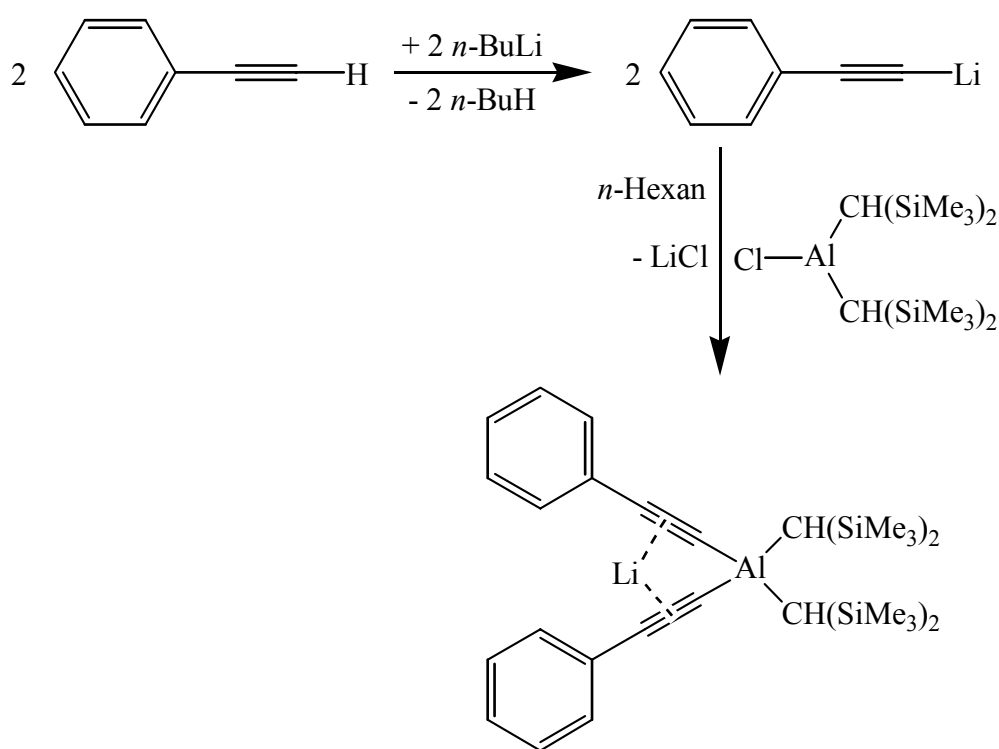
V Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zur Hydroaluminierung und zur Synthese von elementorganischen Verbindungen mit mehr als einem Aluminiumatom, die potentiell als chelatisierende Lewis-Säuren von großem Interesse sind. Die Hydroaluminierung von Alkinen wurde bereits zuvor in der Literatur mehrfach, vor allem im Bereich der organischen Chemie, beschrieben, in dem bei weitem meisten Fällen wurden die aluminiumorganischen Produkte jedoch nicht in reiner Form isoliert und eingehend charakterisiert, sondern unmittelbar nach ihrer Bildung durch Hydrolyse zerstört.

Die Umsetzung von Aluminiumhydriden mit Acetylen-Derivaten führte unter Abspaltung von Wasserstoff zur Bildung von Aluminiumalkinid-Verbindungen. Diese Methode ermöglicht auch den Zugang zu komplexen Aluminiumalkiniden wie am Beispiel der Reaktion von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid mit einem Trovacenderivat gezeigt wird.

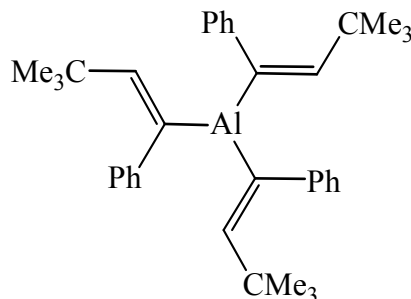
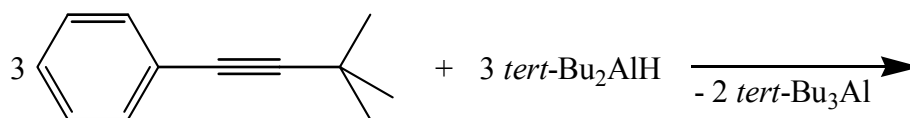


Eine alternative Methode zur Darstellung von elementorganischen Aluminiumalkiniden stellt die Umsetzung von Dialkylaluminiumhalogeniden mit Lithiumalkinid-Derivaten dar. Diese Reaktionen gelingen sehr gut mit sterisch weniger stark abgeschirmten Aluminiumhalogeniden. Sterisch sehr hoch abgeschirmtes Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{AlCl}$ ergab dagegen mit dem entsprechenden Lithiumacetylenid ein Diorganyldialkynylalanat, in dem zwei Alkylgruppen und zwei Alkinideinheiten an das zentrale Aluminiumatom koordinieren. Das Lithiumatom wird pinzettenartig von den beiden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen erfaßt.

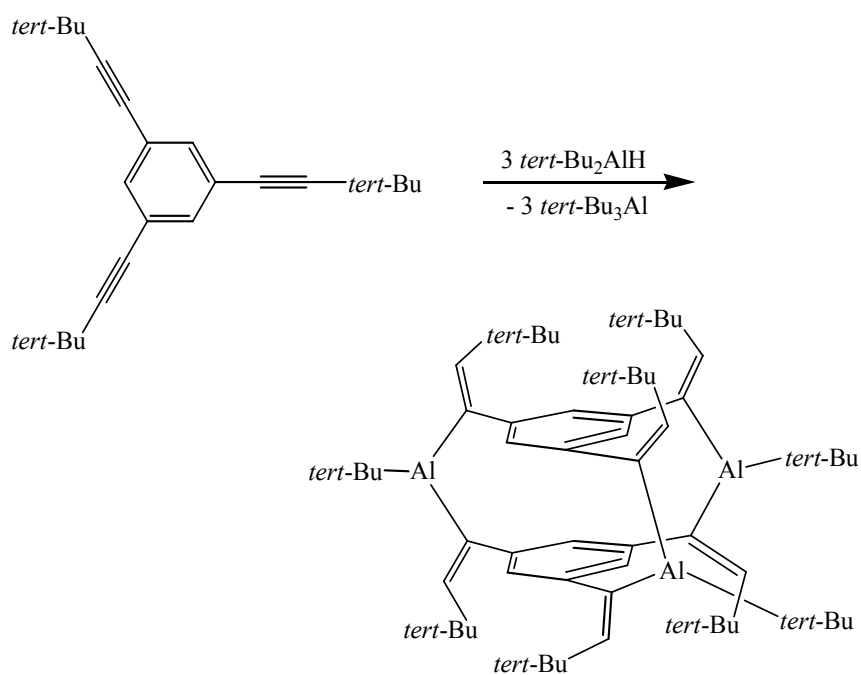


10

Die Hydroaluminierung von monoalkynylsubstituierten Benzol-Derivaten wurde mehrfach in der Literatur beschrieben, wie die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, wurden die Resultate der Hydrolysereaktionen jedoch falsch interpretiert. So tritt nach dem ersten Schritt der Hydroaluminierung eine rasche Substituentenaustauschreaktion unter Bildung von Trialkylalanen und von neuartigen Trivinylaluminiumverbindungen ein.

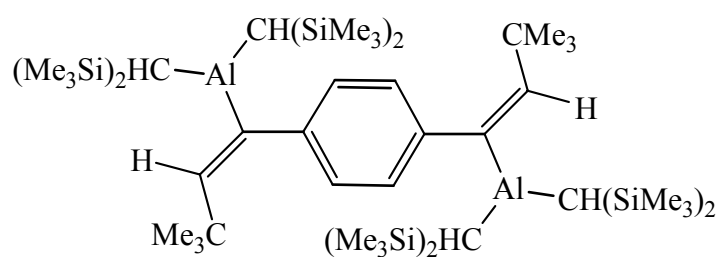
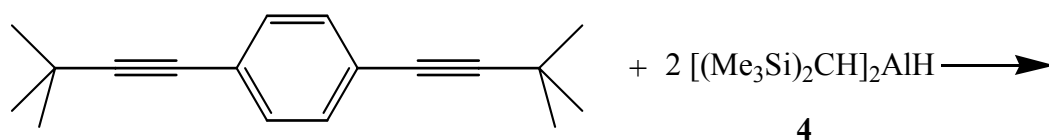


Durch Behandeln eines Trialkynylbenzol-Derivates mit Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid gelang uns die Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Käfiges, der sich als [3,3,3]-Cyclophan-Derivat mit drei Aluminiumatomen in den Brückenpositionen beschreiben läßt. Auch in diesem Fall tritt wahrscheinlich im ersten Schritt eine Hydroaluminierungsreaktion ein, der eine Kondensationsreaktion folgt. Versuche zur Isolierung eines Zwischenproduktes blieben ohne Erfolg, möglicherweise finden sich in den NMR-Spektren Hinweise auf das erwartete Produkt der Hydroaluminierung.



26

Während die Produkte von Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid zu Folgereaktionen unter Abspaltung von Tri(*tert*-butyl)alan neigen, reagiert das sterisch anspruchsvolle Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid unter einfacher Hydroaluminierung ohne Folgereaktionen zu *cis*-Additionsprodukten.



23

VI. Synthese der Ausgangsverbindungen

Verfahren und Geräte

Alle Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator)^[63] durchgeführt, die Lösungsmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, folgendermaßen absolutiert und mit Argon getrocknet:^[64]

<i>n</i> -Pentan	destilliert über LiAlH ₄
<i>c</i> -Pentan	destilliert über LiAlH ₄
<i>n</i> -Hexan	destilliert über LiAlH ₄
Benzol	destilliert über Na/Benzophenon
Toluol	destilliert über Na/Benzophenon
Di- <i>iso</i> -propylether	destilliert über Na/Benzophenon
Tetrahydrofuran	destilliert über Na/Benzophenon

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

¹ H-NMR-Spektren	Bruker AM 200	(200,133 MHz)
	Bruker AM 300	(300,133 MHz)
	Bruker AM 400	(400,133 MHz)
¹³ C-NMR-Spektren	Bruker AM 200	(50,329 MHz)
	Bruker AM 300	(75,469 MHz)
	Bruker AM 400	(100,624 MHz)
IR-Spektren	Bruker Victor 22	

Die Kalibrierung bei den ¹H-NMR-Spektren erfolgte auf die Signale von nicht deutriertem Lösungsmittel in bezug auf Tetramethylsilan (TMS): Benzol-d₆ (7,15 ppm), Toluol-d₈ (2,03 ppm), Tetrahydrofuran-d₈ (3,58 ppm). Bei den ¹³C-NMR-Spektren wurde auf die Signale der deutrierten Lösungsmittel kalibriert: Benzol-d₆ (128,0 ppm), Toluol-d₈ (137,50 (s), 128,90 (t), 128,0 (t), 125,20 (t), 20,40 (sept.) ppm), Tetrahydrofuran-d₈ (67,4), (25,2).

Die Intensitäten der IR-Absorptionen wurden durch folgende Abkürzungen charakterisiert: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

Die Schwingungsarten sind wie folgt gekennzeichnet: ν_s = symmetrische Valenzschwingung, ν_{as} = asymmetrische Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, ρ = Rockingschwingung, γ = Deformationsschwingung aus der Ebene (out of plane).

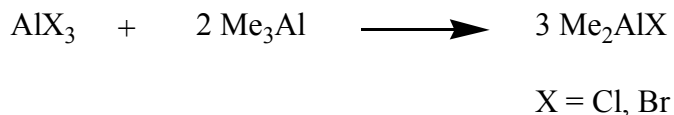
Für die Schmelz- und Zersetzungspunktbestimmung luftempfindlicher Substanzen wurden diese unter Argon in eine Kapillare eingeschmolzen. Zur Messung wurde eine MELTTEMP- Schmelzpunktapparatur verwendet.

VI.1 Aluminiumtribromid

Das verwendete Aluminiumtribromid wird einige Stunden bei Raumtemperatur evakuiert und dann zweimal im Vakuum (ca. $1\text{--}2 \cdot 10^{-2}$ Torr) bei ca. 50°C sublimiert.

VI.2 Dimethylaluminiumchlorid bzw. –bromid^[65]

Aluminiumtrichlorid (-bromid) wird in einem Schlenkkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren, und Trimethylaluminium wird zupipettiert. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und noch eine Stunde rühren, das pyrophore Dimethylaluminiumhalogenid wird unter vermindertem Druck abdestilliert.



VI.3 Diethylaluminiumchlorid^[65]

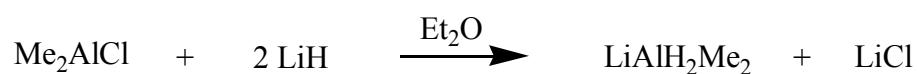
Aluminiumtrichlorid wird in einem Schlenkkolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren und Triethylaluminium zupipettiert. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere fünf Stunden bei dieser Temperatur. Das nahezu quantitativ entstandene, luft- und

feuchtigkeitsempfindliche Diethylaluminiumchlorid wird unter vermindertem Druck abdestilliert.

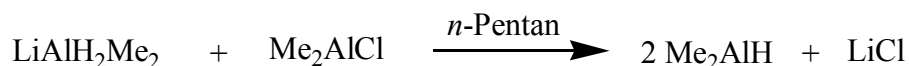


VI.4 Dimethylaluminiumhydrid^[65]

Zunächst wird Dimethylaluminiumchlorid unter Eiskühlung langsam in Diethylether getropft. Das sich bildende Etherat wird anschließend unter Wärmeentwicklung zu einer Suspension von Lithiumhydrid in Diethylether getropft. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden unter Rückfluß und filtriert anschließend das entstandene Lithiumchlorid ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige, teilweise feste Rückstand zwei Tage bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet, um den Ether vollständig zu entfernen. Der farblose Feststoff wird mit einem Glasstab unter Argon pulverisiert.



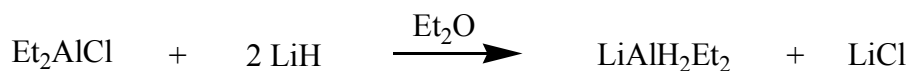
Das etherfreie Lithiumalanat wird in *n*-Pentan suspendiert. Bei Raumtemperatur tropft man langsam Dimethylaluminiumchlorid, gelöst im gleichen Lösungsmittel, unter leichter Wärmeentwicklung zu. Der Ansatz wird anschließend noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird unter vermindertem Druck in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben destilliert. Man erhält eine extrem pyrophore, farblose Flüssigkeit in Ausbeuten von 75-80%.



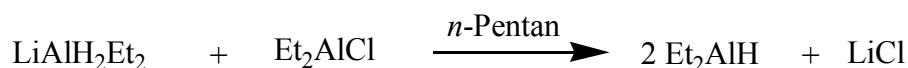
VI.5 Diethylaluminiumhydrid^[65]

Man tropft Diethylaluminiumchlorid unter Kühlung langsam in Diethylether und gibt diese Lösung anschließend tropfenweise unter Wärmeentwicklung zu einer

Suspension von Lithiumhydrid in Diethylether. Man erhitzt das Reaktionsgemisch noch eine Stunde unter Rückfluß und filtriert ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der ölige, teilweise feste Rückstand zwei Tage bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet, um den Ether vollständig zu entfernen. Der farblose, hydrolyseempfindliche Feststoff wird unter Argon pulverisiert.

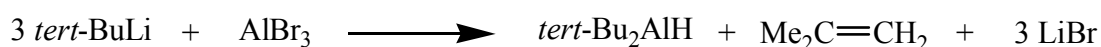
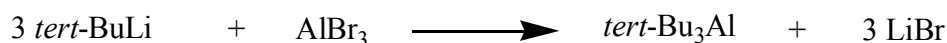


Die etherfreie Zwischenstufe wird in *n*-Pentan suspendiert, und bei Raumtemperatur tropft man langsam Diethylaluminiumchlorid, gelöst im gleichen Lösungsmittel, unter leichter Wärmeentwicklung zu. Der Ansatz wird anschließend noch fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhält eine pyrophore, farblose Flüssigkeit in Ausbeuten von 70-80%

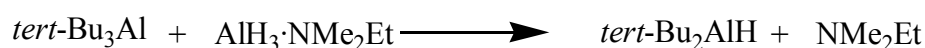


VI.6 Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid^[66,67]

Zu einer Suspension von Aluminiumtribromid in *n*-Pentan tropft man bei –70 °C drei Äquivalente einer 1,6 M Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan. Innerhalb von zwei Stunden lässt man auf 0 °C erwärmen, und bei dieser Temperatur werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und auf –30 °C gekühlt. Der farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoff wird isoliert und noch einmal aus *n*-Pentan umkristallisiert.

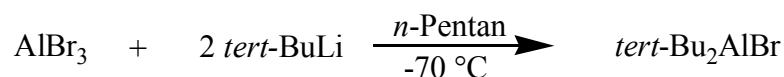


Die Mutterlauge wird vom Lösungsmittel befreit, und bei einem verminderten Druck von 10^{-3} Torr wird Tri(*tert*-butyl)aluminium abdestilliert. Die farblose, luftempfindliche Flüssigkeit wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch auftauen und erhitzt es anschließend kurz bis zur Schmelze. Bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ wird dann das ölige Nebenprodukt und überschüssiges Amin in eine gekühlte Falle destilliert und der verbleibende Rückstand entweder bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert oder aus *n*-Pentan umkristallisiert.



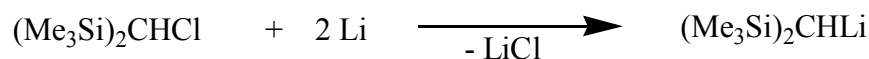
VI.7 Di(*tert*-butyl)aluminiumbromid^[68]

Zu einer Suspension von Aluminiumtribromid in *n*-Pentan tropft man bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Äquivalente einer 1,6 M Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan. Innerhalb von zwei Stunden lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch zwei weitere Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend wird entstandenes LiBr filtriert und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man erhält einen farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff in Ausbeuten von 90%.



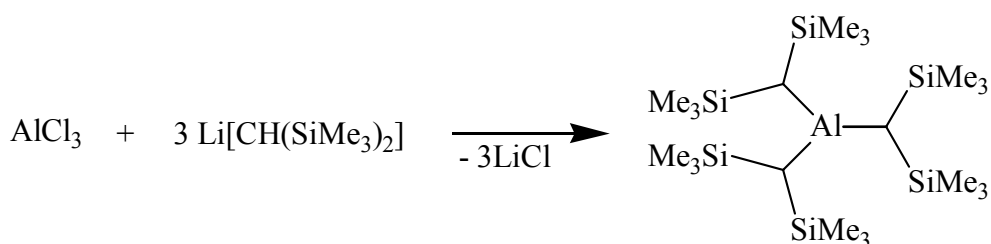
VI.8 Bis(trimethylsilyl)methylithium^[69]

Eine Lösung von Chlor-bis(trimethylsilyl)methan in siedendem Diethylether wird mit überschüssigem Lithium zu $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ in einer Direktsynthese umgesetzt. Das von ausfallendem Lithiumchlorid getrennte Filtrat wird direkt für weitere Synthesen verwendet. Die Konzentration der Lösung wird durch Titration bestimmt.



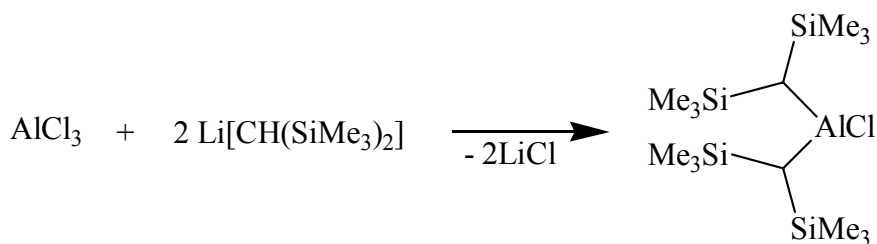
VI.9 Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]alan^[70]

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 3 Äq. Bis(trimethylsilyl)methylolithium in Diethylether tropft man langsam 1 Äq. Aluminiumchlorid, gelöst im gleichen Lösungsmittel. Anschließend wird 3,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, das Lithiumchlorid abfiltriert und der Ether bei Raumtemperatur in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Den kristallinen Rückstand sublimiert man zur Reinigung im Vakuum bei einer Badtemperatur von 105 °C an ein wassergekühltes Glasrohr. Man erhält 69% Ausbeute.



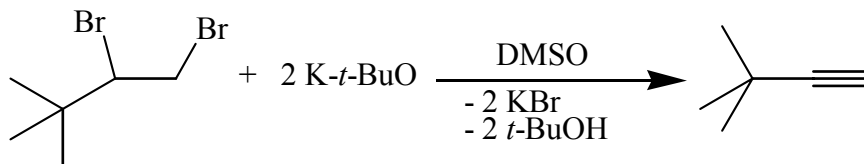
VI.10 Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid^[71]

Eine etherische Lösung von 2 Äq. Bis(trimethylsilyl)methylolithium wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 1 Äq. Aluminiumtrichlorid, gelöst in Diethylether, versetzt. Nach 1,5 Stunden unter Rückfluss wird filtriert, der Niederschlag mit 25 ml Diethylether gewaschen und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur in eine Kühlfalle destilliert. Den kristallinen Rückstand sublimiert man zur Reinigung im Vakuum bei einer Badtemperatur von 40 bis 50 °C. Man erhält eine Ausbeute von 63 %.



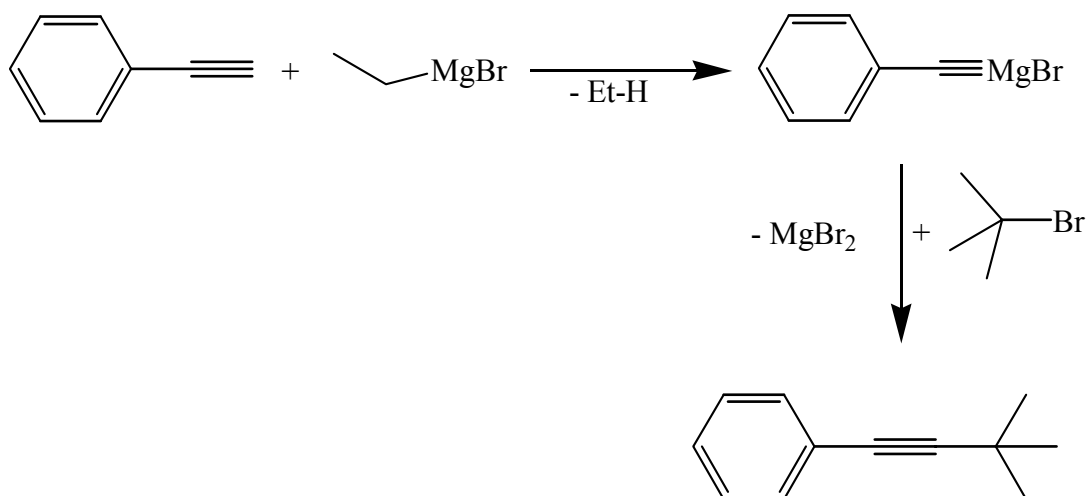
VI.11 3,3-Dimethyl-1-butin^[72]

Zu einer Suspension von 2 Äq. K-*t*-BuO in 150 ml DMSO werden 1 Äq. 1,2-Dibromo-3,3-dimethylbutan innerhalb einer Stunde getropft. Die Lösung erwärmt sich dabei, und das Produkt fängt an zu kochen. Anschließend wird das Produkt aus dem Reaktionsgemisch bei 50 °C abdestilliert.



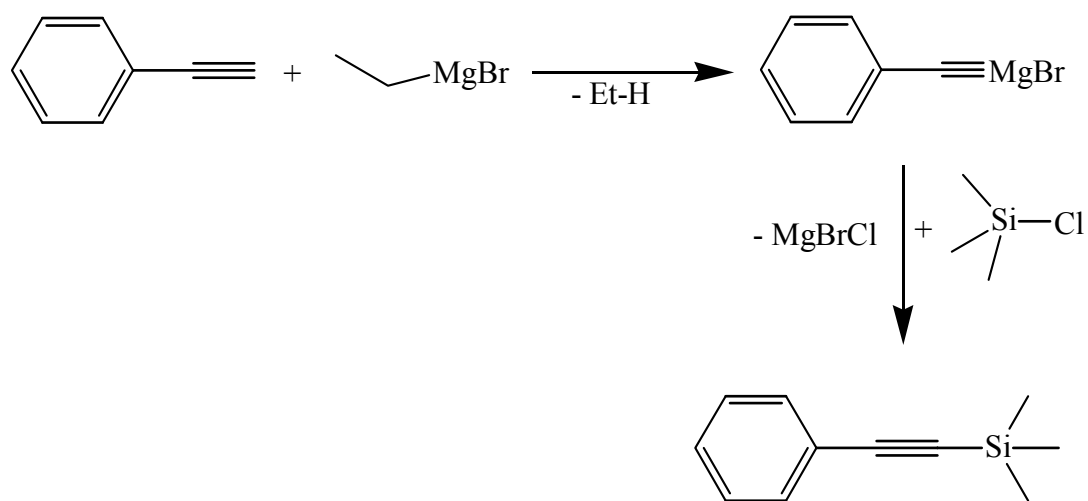
VI.12 (3,3-Dimethyl-1-butynyl)benzol^[73]

Zu einer Lösung von 1 Äq. Phenylacetylen in 100 ml Diethylether wird 1 Äq. Ethylmagnesiumbromid, ebenfalls gelöst in Diethylether, getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur eine Stunde rühren. Anschließend tropft man dazu eine Lösung von 1 Äq. *tert*-Butylbromid in 100 ml Diethylether. Nach 16 Stunden versetzt man das Reaktionsgemisch mit einem Gemisch aus 1M HCl und Eis. Die etherische Phase wird mit Wasser extrahiert und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt über eine Kolonne abdestilliert.



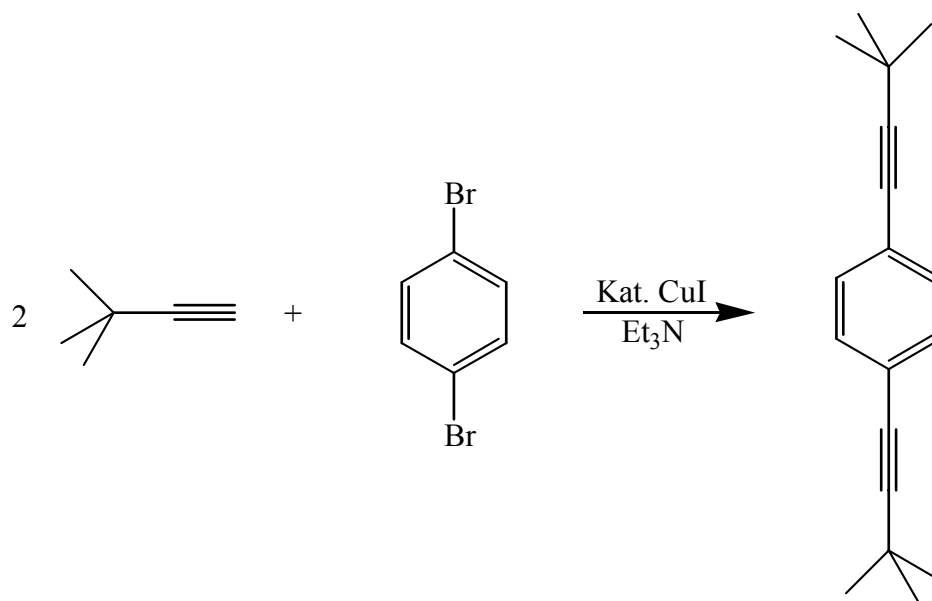
VI.13 (Trimethylsilyl)ethynylbenzol^[73]

Zu einer Lösung von 1 Äq. Phenylacetylen in 100 ml Diethylether wird 1 Äq. Ethylmagnesiumbromid, ebenfalls gelöst in Diethylether, getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur eine Stunde rühren. Anschließend tropft man dazu eine Lösung von 1 Äq. Chlortrimethylsilan, gelöst in 100 ml Diethylether. Nach 16 Stunden versetzt man das Reaktionsgemisch mit 1M HCl und Eis. Die etherische Phase wird mit Wasser extrahiert und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt über eine Kolonne destilliert.



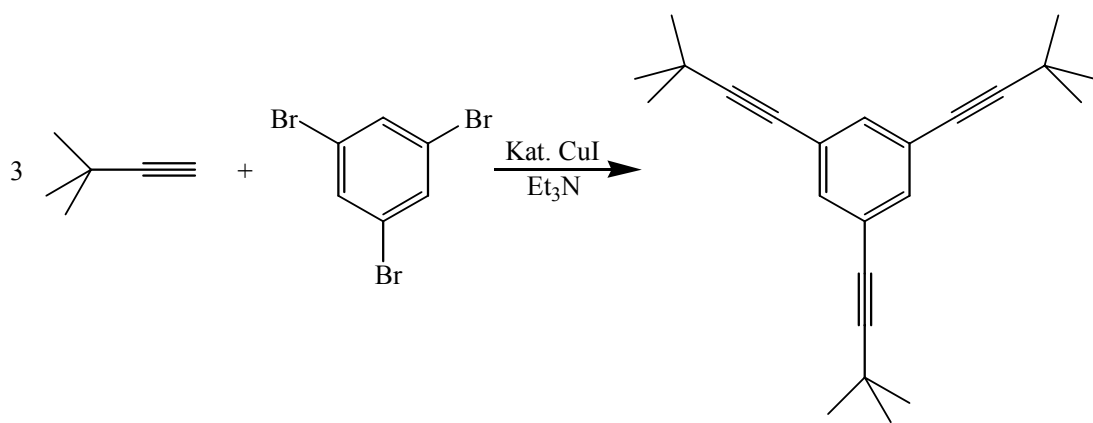
VI.14 1,4-Bis(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol^[61]

3,538 g (15,0 mmol) 1,4-Dibrombenzol werden in Triethylamin gelöst, dazu gibt man 25 mg (0,13 mmol) Kupfer(I)iodid sowie 200 mg (0,29 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid. Anschließend werden 2,46 g (30 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten zugetropft. Die Lösung färbte sich zuerst gelb und über dunkelgrün schließlich braun. Das Reaktionsgemisch wird sieben Stunden auf 70 °C erwärmt. Nach einigen Minuten fällt ein brauner Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand mit *n*-Pentan als Laufmittel über Al₂O₃ säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Feststoff sorgfältig im Hochvakuum getrocknet.



VI.15. 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butynyl)benzol^[59,61]

4,725 g (15,01 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol werden in 250 ml Triethylamin gelöst. 25 mg (0,13 mmol) Kupfer(I)iodid sowie 200 mg (0,29 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid werden bei Raumtemperatur zugegeben. Anschließend werden 4,440 g (54,04 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin zugetropft, wobei eine Farbänderung von gelb über dunkelgrün nach braun eintritt. Der Ansatz wird sieben Stunden auf 70 °C erwärmt, dabei bildet sich ein brauner Niederschlag. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Ammoniumsalz abfiltriert und mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der braune Rückstand mit *n*-Pentan als Laufmittel über Aluminiumoxid säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Feststoff sorgfältig im Hochvakuum getrocknet.



VII Experimenteller Teil

VII.1 Synthese von Tri(*tert*-butyl)alan^[66]

154 ml (0,247 mol) einer 1,6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Hexan werden auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, dazu tropft man innerhalb von zwei Stunden 22 g (0,082 mol) Aluminiumtribromid, ebenfalls gelöst in 200 ml *n*-Hexan. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene LiBr filtriert man ab, und das Lösungsmittel wird in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Die verbleibende braune Flüssigkeit wird zur Reinigung bei einer Temperatur von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert.

Ausbeute: 13,4 g (82%)

VII.2 Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid **4**

Zu 8,5 g (16,82 mmol) Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium werden 1,04 g (0,6 Äq. 10,1 mmol) des Hydrids $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$ ohne Lösungsmittel gegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch langsam bis auf $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (innerhalb von 2 bis 3 Stunden) und lässt bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden rühren. Dabei entsteht wenig elementares Aluminium. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden das entstandene Amin und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das Produkt wird anschließend in wenigen ml *n*-Hexan aufgenommen und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 4,96 g (85%)

VII.2.1 Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumdihydrid-Amin-Addukt

Aufgrund des verwendeten Überschusses an Alan-Amin-Addukt erhielten wir in wenigen Prozenten Bis(trimethylsilyl)methylaluminiumdihydrid-Dimethylethylamin. Es wurde durch Sublimation bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur in reiner Form isoliert.

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = -1,71$ (s, 1H, CH), 0,38 (s, 18H, SiMe_3), 0,51 (t, ($J = 7,35$ Hz) 3H, Me), 1,74 (s, 6H, 2Me), 2,25 (q, ($J = 7,35$ Hz), 2H, CH_2), 4,11 (br, 2H, AlH_2)

VII.3 Synthese von Dimethyl(phenylethynyl)aluminium **6**

Zu einer Lösung von 1 ml (0,93 g; 9,1 mmol) Phenylacetylen in 15 ml *n*-Pentan wurden 0,6 ml (ca. 0,53 g; 9,1 mmol) Dimethylaluminiumhydrid, gelöst in 15 ml *n*-Pentan, getropft. Es trat eine sofortige Gasentwicklung ein, und die Lösung färbte sich leicht gelb. Nach Ende der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch zwei weitere Stunden gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende feinkristalline Rückstand wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Man erhält 1,24 g einer farblosen, kristallinen Substanz.

Ausbeute: 1,24 g (85%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = 0,03$ (s, 6H; Al-Me_2), 6,75 – 6,91 und 7,30 – 7,32 (m, 5H; C_6H_5)

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 75,469 MHz; in ppm

$\delta = -6,76$ (Al-Me), 96,81; 119,92 ($\text{Al-C}\equiv\text{C-Ph}$), 128,78; 131,51; 133,77; 135,45 (C_6H_5)

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2089 m ($\nu \text{ C}\equiv\text{C}$); 1572 vw (Aromat); 1462 s, 1377 s (Nujol); 1339 (sh) w, 1314 vw, 1285 w ($\delta \text{ CH}_3$), 1206(sh) w, 1190 m, 1159 w, 1099 vw, 1071 w, 1024 w, 997 vw, 932 w ($\nu \text{ CC}$); 808 w (Aromat); 785 m, 764 m, 689 vs ($\delta \text{ Phenyl}$); 573 m, 550 m, 540 w ($\nu \text{ AlC}$); 388 m, 343 m, 287 m ($\delta \text{ CH}_3$)

Mp: $75\text{--}81\text{ }^\circ\text{C}$

VII.4 Synthese von Di(*tert*-butyl)(phenylethynyl)aluminium 7

Zu einer Lösung von 1 ml (0,93 g; 9,1 mmol) Phenylacetylen in 15 ml *n*-Pentan wurden (1,29 g; 9,1 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid, ebenfalls in 15 ml *n*-Pentan gelöst, getropft. Es trat eine sofortige Gasentwicklung ein, und die Lösung färbte sich gelb. Nach Ende der Gasentwicklung wird das Reaktionsgemisch zwei weitere Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende feinkristalline Rückstand wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Man erhält 1,71 g einer leichtgelblichen, kristallinen Substanz.

Ausbeute: 1,71 g; (77%)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = 1,43$ (s, 18H; 2(CMe₃), 6,78 – 6,92 und 7,50 – 7,55 (m, 5H; C₆H₅)

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 75,469 MHz; in ppm

$\delta = 19,1$ (Al-CMe₃), 32,0 (Al-CMe₃), 91,5; 119,9 (Al-C \equiv C-Ph), 129,0; 131,8; 134,4; 137,5 (C₆H₅)

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2060 m (ν C \equiv C); 1595 vw, 1572 vw (Aromat); 1464 vs, 1377 vs (δ CH₃ Nujol); 1358 (sh) m, 1310 w, 1283 w (δ CH₃); 1206 w, 1175 w, 1094 vw, 1067 w, 1024 m, 1003 m, 936 m, 924 w (ν CC); 810 s (Aromat); 775 (sh) s, 760 vs (ν C₃C); 721 w, 685 vs, 669 w, 648 w, 629 w, 610 w (δ Phenyl); 584 m, 565 vs, 540 vs, 442 vs, 409 (ν Al-C); 365 s, 345 vs, 303 w, 278 w (δ C₃C)

Mp: 185 $^{\circ}\text{C}$

VII.5 Synthese von Di(*tert*-butyl){[(ethinyl- η^5 -cyclopentadienyl)-(η^7 -cycloheptatrienyl)]vanadium}aluminium 8

Zu einer Suspension von 50 mg (0,216 mmol) Trovacenyl[5]acetylen in 15 ml *n*-Pentan wurden (30 mg; 0,216 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid, gelöst in 15 ml

n-Pentan getropft. Es trat eine sofortige Gasentwicklung ein, und die Lösung färbte sich grün. Der violette Feststoff geht allmählich in der Lösung. Nach wenigen Minuten endete die Gasentwicklung und der violette Feststoff löste sich vollständig, anschließend wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende feinkristalline Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und bei +8 °C umkristallisiert. Man erhält 68 mg einer grünen, kristallinen Substanz.

Ausbeute: 68 mg (85%)

IR: 3312 vw, 2041 vs ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$), 1536 w (Aromat), 1464 vs, 1378 m (Nujol), 1260 vw, 1125 vw, 1093 vw, 1040 m, 1001w, 959 w, 919 m, 845 w, 810 s, 794 s, 781 vs ($\nu\text{C}_3\text{C}$), 726 vw, 698 vw, 659 w, 638 m (δAromat), 538 m, 536 w, 430 s, 410 s ($\nu\text{Al-C}$), 350 m ($\nu\text{V-C}$).

Mp: 230-235 °C Zersetzung

VII.6. Synthese von (3,3-dimethyl-1-butynyl)aluminiumdibromid **9**

Zu einer Lösung von 1 ml (0,012 mol) 3,3-Dimethyl-1-butin in 50 ml *n*-Hexan werden unter Eiskühlung 7,6 ml einer 1,6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan getropft. Man beobachtet hierbei Gasentwicklung unter Ausfällung eines weißen Feststoffs. Anschließend lässt man noch zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren, bevor man 3,25 g (0,012 mol) AlBr_3 in 25 ml *n*-Hexan ebenfalls bei Raumtemperatur zugibt. Man lässt das Reaktionsgemisch noch weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren, bevor man das Gemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entstandene LiBr abfiltriert. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt und auf -30 °C gekühlt. Man erhält einen gelben, kristallinen Feststoff. Die Charakterisierung findet sich in der Diplomarbeit von Elif Er.^[38]

Ausbeute: 2,75 g (85 %)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm
 $\delta = 1,01$; 0,83 (zwei CMe_3 -Gruppen)

VII.7 Synthese von [bis(trimethylsilyl)methyl]-(3,3-dimethyl-1-butynyl)aluminiumbromid **12**

Zu einer Lösung von 0,56 g (2,09 mmol) (3,3-Dimethyl-1-butynyl)aluminiumdibromid in Diethylether werden bei Raumtemperatur 3,92 ml einer 0,533 M Lösung von Bis(trimethylsilyl)methylolithium in Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Rückfluss über Nacht erhitzt. Anschließend wird das entstandene LiBr filtriert und das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der entstandene teilweise schlammige Feststoff wird unter Hochvakuum bei 10^{-3} Torr getrocknet und der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen. Man erhält bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen farblosen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute: 1,46 g (75 %)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = -0,62$ (s, 1H, CH), 0,41 (s, 18H, 2SiMe₃), 1,01 (s, 9H, CMe₃)

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 75,469 MHz; in ppm

$\delta = 3,9$ (SiMe₃), 4,5 (AlC), 27,8 (CMe₃), 30,5 (CMe₃), 84,0 (AlC≡CMe₃), 166,4 (AlC≡CMe₃)

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2137 w, 2058 vs $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1456 vs, 1377 s (Nujol), 1365 s, 1247 vs, 1198 vw, 998 vs, 935 vs, 837 vs, 778 vs $\nu(\text{C}_3\text{C})$, 754 vs, 720 vs, 674 s, 638 s, 602 w, 533 w, 463 vs, 386 m, 372 vw, 331 m, 269 m.

Mp: $163\text{ }^{\circ}\text{C}$

VII.8 Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis(phenylacetylenid)aluminium-Lithium **10**

Zu einer Lösung von 0,2 g (1,959 mmol) Phenylacetylen in 25 ml *n*-Hexan werden 1,22 ml einer 1,6 molaren Lösung *n*-Butyllithium ebenfalls in *n*-Hexan bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft. Es fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Man lässt das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend werden dazu 0,373 g (0,979 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumchlorid in 25 ml *n*-Hexan bei Raumtemperatur getropft. Das Reaktionsgemisch wird dann unter

Rückfluss 4 weitere Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene LiCl abfiltriert und die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens konzentriert. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt ein farbloser kristalliner Feststoff aus.

Ausbeute: 93 %

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = -0,93$ (s, 2H, CH), 0,05 (s, 36H, SiMe_3), 6,99 bis 7,01 (m, 6H, Aromaten H), 7,41 bis 7,44 (m, 4H, Aromaten H)

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 75,469 MHz; in ppm

$\delta = -0,5$ AlCH, 4,8 SiMe_3 , 114,2 $\text{AlC}\equiv\text{CPh}$, 124,5 $\text{AlC}\equiv\text{CPh}$, 128,8; 128,9; 132,0 Aromaten C

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2106 vw $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1487 w, 1460 s, 1377 m (Nujol), 1249 m, 1051 vw, 1010 w, 912 w $\nu(\text{CC})$, 843 vs, 784 w, 755 s, 689 m, 670 w, 647 vw, 611 vw $\delta(\text{Phenyl})$, 560 vw, 539 vw, 613 vw, 420 vw $\nu(\text{Al-C})$.

Mp.: $190\text{ }^{\circ}\text{C}$

VII.9 Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-bis-(phenylacetylenyl)aluminium-Lithium-Diethylether-Addukt **11**

Zu einer Lösung von 0,182 g (1,781 mmol) Phenylacetylen in 25 ml Diethylether werden 1,11 ml einer 1,6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft. Man läßt das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird eine Lösung von 0,45 g (0,89 mmol) Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminium in Diethylether zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und erhitzt anschließend weitere vier Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens konzentriert. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt ein farbloser, kristalliner Feststoff aus.

Ausbeute: 0,459 g (82%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm

$\delta = -0,85$ (s, 2H, CH); 0,58 (s, 36H, SiMe_3); 0,64 (t, 6H, CH_3); 2,60 (q, 4H, CH_2); 6,92 bis 6,96 (m, 6H, Aromaten H); 7,39 bis 7,44 (m, 4H, Aromaten H)

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 75,469 MHz; in ppm

$\delta = -0,3 \text{ AlCH}$, 4,9 SiMe_3 , 14,2 CH_3 , 66,1 CH_2 , 112,9 $\text{AlC}\equiv\text{CPh}$, 124,2 $\text{AlC}\equiv\text{CPh}$, 128,5; 128,7; 131,6 Aromaten C.

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2096 w $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1596 vw, 1572 vw (Aromat), 1485 m, 1460 m, 1377m (Nujol), 1300 vw, 1251 s, 1239 s, 1203 vw, 1178 vw, 1157 vw, 1088 w, 1070 w, 1057 w, 1007 m, 912 m $\nu(\text{CC})$, 894 m, 842 vs, 781 s, 755 s, 726 m, 690 s, 668 m, 627 w, 610 vw $\delta(\text{Phenyl})$, 559 m, 539 w, 516 w, 462 vw, 419 w $\nu(\text{Al-C})$, 383 vw,

Mp.: 85 °C

VII.10 Synthese von Diethyl-(phenylimin)aluminium **13**

Zu einer Lösung von 0,5 g (4,85 mmol) Benzonitril in 20 ml *n*-Pentan werden 0,42 g (4,84 mmol) Diethylaluminiumhydrid in 20 ml *n*-Pentan bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung färbt sich nach einigen Minuten gelb. Das Reaktionsgemisch wird drei Stunden gerührt, und anschließend wird das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das Rohprodukt wird über Nacht im Hochvakuum (10^{-3} Torr) getrocknet. Der verbleibende Feststoff wird dann in wenigen ml *n*-Pentan aufgenommen und bei -50°C mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 0,414 g (45%)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm bei RT

$\delta = 0,46$ (q, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1,23; 1,325; 1,42 (3t, $J = 8,2 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 7,05 (m, 6H, Aromaten H), 7,49 (m, 4H, Aromaten H) 8,82, 8,85 (2s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 300,133 MHz; in ppm bei 360 K

$\delta = 0,37$ (q, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 1,25 (br, 6H, CH_3), 7,12 (br, 3H, Aromaten H), 7,53 (m, 2H, Aromaten H), 8,90 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$).

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 100,612 MHz; in ppm bei RT

$\delta = 0,4$ (CH_2CH_3), 9,8; 9,9 und 10,0 (CH_2CH_3); 129,0; 129,0; 129,1; 129,4; 132,6; 132,6; 137,2 und 137,3 (Aromaten C); 175,0 und 175,3 ($\text{N}=\text{CH}$).

¹³C-NMR: C₆D₆; 100,612 MHz; in ppm bei 360 K
 δ = 0,3 (CH₂CH₃), 9,5 (CH₂CH₃), 129,1; 133,0 und 137,8 (Aromaten C),
 175,0 (N=CH)

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm⁻¹
 1687 w, 1635 vs, 1600 s, 1581 s (νC=N, νCC), 1460 vs (Nujol), 1407 m
 δ CH, 1376 vs (Nujol), 1307 m, 1289 w δ CH, 1204 m, 1176 m, 1101 w,
 1071 m, 1025 w, 985 s, 949 m, 914 m (νCN, νCC), 843 s, 747 vs, 715
 vs, 687 vs, 631 br., vs δ CC, 561 s, 476 m, 411 w (νAlC, νAlN).

Mp. 65 °C

VII.11 Synthese von Di(*tert*-butyl)(phenylimin)aluminium **14**

Zu einer Lösung von 0,5 g (4,85 mmol) Benzonitril in 20 ml *n*-Pentan werden 0,687 g (4,84 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 20 ml *n*-Pentan bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung färbt sich nach einigen Minuten gelb. Das Reaktionsgemisch wird drei Stunden gerührt, und anschließend wird die Lösung auf die Drittel des Ausgangsvolumens aufkonzentriert. Bei -15 °C erhält man gelbe Kristalle.

Ausbeute: 1,01 g (85%)

¹H-NMR: C₆D₆; 400,130 MHz; in ppm
 δ = 1,28 (s, 18H, CMe₃); 7,05 bis 7,11 sowie 7,50 bis 7,52 (m, 5H, Aromaten H); 9,13 (s, 1H, N=CH)

¹³C-NMR: C₆D₆; 100,612 MHz; in ppm
 δ = 17,4 CMe₃; 32,8 CMe₃; 129,1; 129,3; 133,3; 136,5 Aromaten C;
 177,0 N=CH

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm⁻¹
 1695 vw, 1620 vs, 1599 s, 1579 s (ν(C=N), νCC, 1463 vs (Nujol), 1410 w
 δ CH, 1378 m (Nujol), 1309 w δ CH, 1205 vw, 1175 vw, 1079 vw, 1002
 w, 931 w νCN, νCC, 847 m, 810 m, 747 m, 705 s δ CC, 618 vw, 584 m,
 552 s, 506 w, 482 w, 449 w, 404 w, 358 w νAlC, νAlN, Phenyl, 315 sw.

Mp.: 220 °C

VII.12 Synthese von Di(*tert*-butyl)(trichlormethylimin)aluminium **15**

Zu einer Lösung von 0,224 g (1,556 mmol) Trichloroacetonitril in 20 ml *n*-Pentan werden 0,221 g (1,556 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 20 ml *n*-Pentan bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung färbt sich dabei gelb und es fällt ein schwarzer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt und dann filtriert.

Die Reinigung des Produktes durch Umkristallisieren gelang uns nicht, jedoch bildeten sich einige Kristalle in einem NMR-Röhrchen aus einer Toluollösung.

¹H-NMR: Toluol-d₈; 300,133 MHz; in ppm

δ = 1,08 (s, 18H, 2Me₃), 8,01 (s, 1H, N=CH)

VII.13 Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl](phenylimin)-aluminium-Benzonitril-Addukt **16**

Zu einer Lösung von 0,495 g (1,427 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid in 20 ml *n*-Hexan wird eine Lösung von 0,294 g (2,854 mmol) Phenylnitril in *n*-Hexan bei –10 °C getropft, dabei färbt sich die Lösung gelb. Nach einer Stunde lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wird es noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und der Rückstand wird im Vakuum sorgfältig getrocknet. Er wird in wenigen ml *n*-Hexan aufgenommen und bei –50 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 0,718 g (91%)

¹H-NMR: C₆D₆; 300,130 MHz; in ppm

δ = –0,792 (s, 2H, CH); 0,300 (s, 36H, SiMe₃); 6,518 bis 7,866 (m, 10H, Aromaten H); 9,728 (s, 1H, Vinyl H)

¹³C-NMR: C₆D₆; 75,467 MHz; in ppm

δ = 0,823 CH; 4,55 SiMe₃; 106,89 C≡N; 120,61, 128,72, 129,82, 130,08, 132,78, 135,63 und 141,26 Phenyl, 160,70 C=N

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}
2269 m ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$), 1684 m, 1627 w, 1595 w, 1581 w, 1488 m $\nu\text{C}=\text{N}$, νCC ,
1452 s, 1377 s (Nujol), 1299 w, 1287 w, 1244 s δCH , 1154 w, 1066 s
 νCN , νCC , 1009 s $\delta\text{CH}(\text{Si})_2$, 911 s, 850 vs, 779 vs, 754 vs $\rho\text{CH}_3(\text{Si})$, 671
s $\nu_{\text{as}}\text{SiC}$, 637 w, 628 w, 610 w $\nu_{\text{s}}\text{SiC}$, δCC , 582 vw, 554 m, 511 vw, 475
w, 412 m, 320 m νAlC , νAlN , Phenyl.
Mp.: 75 °C

VII.14 Synthese von Di(*tert*-butyl)(*tert*-butyl-*iso*-imin)aluminium **17**

Zu einer Lösung von 0,344 g (2,422 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 20 ml *n*-Hexan werden 0,201 g (2,422 mmol) *tert*-Butylisonitril in 20 ml *n*-Hexan bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung färbt sich dabei leicht gelb. Das Reaktionsgemisch wird dann vier weitere Stunden gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende teilweise kristalline Rückstand wird dann in wenigen ml *n*-Hexan aufgenommen. Bei –50 °C erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 0,474 g (87%)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm
 δ = 1,08 (s, 9H, NCMe_3); 1,19 (s, 18H, AlCMe_3); 9,76 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$)

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 75,467 MHz; in ppm
 δ = 14,3; 23,0; 29,6; 32,8; 62,20

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}
1647 vw, 1552 w, 1538 w $\nu\text{C}=\text{N}$, 1462 vs, 1380 vs (Nujol), 1243 w, 1229
w δCH , 1183 m, 1032 vw, 1000 m, 956 w, 931 m, 875 m, 808 s νCN ,
 νCC , 771 m, 724 w, 663 m δCC , 574 m, 544 s, 467 m, 424 m, 404 m,
354 m νAlC , νAlN , Phenyl.

Mp.: 240 °C Zersetzung

VII.15 Synthese von Di(*tert*-butyl)aluminiumcyanid **18**

a) Zur einer Lösung von 0,475 g (3,345 mmol) Di(*tert*-butyl)-aluminiumhydrid in *n*-Hexan wird bei Raumtemperatur 0,331 g (3,345 mmol) Trimethylsilylcyanid ebenfalls in *n*-Hexan getropft. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der farblose, feste Rückstand wird dann mit wenigen ml *n*-Hexan aufgenommen und bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 0,475 g (83%)

b) Ohne Lösungsmittel werden 0,560 g (2,532 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumbromid vorgelegt. Dazu tropft man bei Raumtemperatur 0,3 g (3,023 mmol) Trimethylsilylcyanid. Man beobachtet hierbei eine langsame Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird dann für weitere vier Stunden gerührt. Anschließend wird das überschüssige Trimethylsilylcyanid im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen und bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert.

Ausbeute: 0,381 g (91%)

^1H -NMR: Toluol d_8 ; 400,060 MHz; in ppm

$\delta = 1,09$ (Singulett)

Wegen der Schwerlöslichkeit des Produktes konnte kein eindeutiges ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

2211 s ($\nu\text{N}\equiv\text{C}$), 1462 vs, 1376 m Nujol, 1362 m δCH , 1217 w, 1195 vw, 1003 m $\nu_{\text{as}}\text{C}_3\text{C}$, 937 w ρCH_3 , 814 s $\nu_{\text{s}}\text{C}_3\text{C}$, 721 vw (Nujol), 612 s, 557 s, 512 vs, 432 vw, 395 m νAlC , νAlN .

Mp: $170\text{ }^{\circ}\text{C}$

VII.16 Synthese von Tris(2-phenyl-1-trimethylsilylethen-1-yl)-aluminium-Ethyldimethylamin-Addukt

Zu 50 ml *n*-Hexan werden 0,3 g (2,908 mmol) des Hydrids **5** ($\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_2\text{Et}$) sowie 1,521 g (8,726 mmol) Trimethylsilylethynylbenzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss fünf Stunden erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das Rohprodukt nimmt man in wenigen ml *n*-Hexan auf und kristallisiert bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ um.

Ausbeute: 1,675 g (92%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm

$\delta = 0,25$ (s, 27H, SiCH_3); 0,32 (t, $J = 7,2\text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1,99 (s, 6H, CH_3); 2,83 (q, $J = 7,2\text{ Hz}$, 2H, NCH_2); 7,01 bis 7,39 (m, 15H, Aromaten H); 8,32 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}$).

VII.17 Synthese von Tris[(2-phenyl-1-trimethylsilylethen-1-yl)-aluminium]

Zu einer Lösung von 0,435 g (3,058 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 25 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur 0,533 g (3,058 mmol) Trimethylsilylethynylbenzol in Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Das entstandene Tri(*tert*-butyl)alan wird bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum (10^{-3} Torr) weitgehend entfernt, und der verbleibende teilweise kristalline Rückstand wird mit wenigen ml *n*-Hexan aufgenommen. Durch Einfrieren des Lösungsmittels mit flüssigem Stickstoff und anschließendes Aufbewahren des Reaktionsgefäßes bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man einen farblosen amorphen Feststoff.

Ausbeute: wurde nicht bestimmt

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm

$\delta = -0,11$ (s, 9H, SiMe_3); 0,32 (s, 18H, SiMe_3); von 6,98 bis 7,36 (m, 15H, Aromaten H); 8,03 (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}$); 8,15 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$).

VII.18 Synthese von Tris(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)-aluminium-Diisopropylether-Addukt **19**

Zu einer Lösung von 0,646 g (4,542 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 25 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur 0,718 g (4,542 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butenylbenzol in 25 ml *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle ab. Das entstandene Tri(*tert*-butyl)alan wird bei 50 °C im Hochvakuum (10^{-3} Torr) weitgehend entfernt. Die Isolierung des etherfreien Produktes durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan ist leider ohne Erfolg. Daher wurde das Rohprodukt in Di-*iso*-propylether aufgenommen und bei –30 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 0,580 g (63%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm

δ = 0,88 (d, J = 5,38 Hz, 12H, 4CH₃), 1,15 (s, 27H, 3CMe₃), 3,97 (m, J = 5,38 Hz, 2H, 2CH), 6,25 (s, 3H, 3 Vinyl H), 7,03 bis 7,27 (m, 15H, Aromaten H)

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 75,467 MHz; in ppm

δ = 21,4 OCH(Me)₂, 31,9 CMe₃, 32,0 CMe₃, 74,1 OCH(Me)₂, 123,4 C=CH, 127,5, 127,7 (Phenyl), 149,7 (*ipso*-C), 152,6 AlC=CH

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

1594 m, 1573 m $\nu\text{C}=\text{C}$, 1462 vs, 1377 (Nujol), 1259 w, 1199 m, 1169 m, 1130 w, 1101 s, 1069 m, 1027 w, 1001 w, 921 s, 862 m, 828 m 812 m, 759 vs, 733 m, 700 s, 627 w, 592m, 552 m, 499 w, 469 m, 407 m, 364 w, 343 w.

Mp.: 90 °C

VII.19 Synthese von Tris[(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)-benzol]aluminium-Dimethylethylamin-Addukt **20**

Zu 50 ml *n*-Hexan werden 0,25 g (2,423 mmol) des Hydrids ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$) sowie 1,150 g (7,271 mmol) (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss fünf Stunden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Das Rohprodukt nimmt man in wenigen ml *n*-Hexan auf und kristallisiert bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ um.

Ausbeute: 1,217g (87%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm

$\delta = 0,16$ (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1,27 (s, 27H, 3 CMe_3), 1,57 (s, 6H, NMe_2), 2,31 (q, $J = 7,3$ Hz, 2H, NCH_2), 6,62 (s, 3H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,99 bis 7,25 (m, 15H, Aromaten).

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 75,467 MHz; in ppm

$\delta = 4,7$ (NCH_2CH_3); 32,1 (CMe_3); 37,5 (CMe_3); 41,8 (NMe_2); 50,8 (NCH_2CH_3); 123,3 ($\text{C}=\text{CH}$); 127,6 (Aromaten C); 150,3 (*ipso*-C); 153,2 ($\text{C}=\text{CH}$).

VII.20 Synthese von Dimethyl(1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium **21**

Zu einer Lösung von 0,350 g (6,028 mmol) Dimethylaluminiumhydrid in *n*-Hexan werden 0,954 g (6,028 mmol) (3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzol in *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird fünf Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Der übrig gebliebene farblose Feststoff wird in wenig *n*-Pentan aufgenommen und bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 300,130 MHz; in ppm

$\delta = -0,30$ (s, 6H, 2 CH_3), 0,90 (s, 9H, CMe_3), 6,51 (s, Breit, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,90 bis 6,95 (m, 3H, Aromaten-H), 7,04 bis 7,09 (m, 2H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 75,467 MHz; in ppm

$\delta = 31,2$ (CMe_3), $37,9$ (CMe_3), $124,8$ ($\text{C}=\text{CH}$), $127,7$; $127,9$; $128,3$,
(Aromaten-C), $145,5$ ($\text{C}=\text{CH}$).

VII.21 Synthese von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl](1-phenyl-3,3-dimethyl-1-buten-1-yl)aluminium **22**

Zu einer Lösung von 0,728 g (2,10 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid in 50 ml *n*-Hexan werden 0,332 g (2,10 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butinyl-1-benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss vier Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert. Den Rückstand nimmt man in wenigen ml *n*-Hexan auf und kristallisiert bei -50°C um.

Ausbeute: 0,880 g (83%)

^1H -NMR: C_6D_6 ; 400,061 MHz; in ppm

$\delta = -0,35$ (s, 2H, AlCH), $0,27$ (s, 36H, SiMe_3), $1,06$ (s, 9H, CMe_3), $6,34$
(s. 1H, $\text{C}=\text{CH}$), $7,03$ (m, 5H, Phenyl-H)

^{13}C -NMR: C_6D_6 ; 100,606 MHz; in ppm

$\delta = 4,4$ (SiMe_3), $9,5$ (CHSi_2), $31,4$ (CMe_3), $37,6$ (CMe_3), $124,8$; $124,5$;
 $152,8$ (Phenyl-C) $146,0$ $\text{AlC}=\text{CH}$; $155,9$ $\text{AlC}=\text{CH}$.

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

1932 vw, 1598 m, 1581 w, 1488 w, 1461 s, 1394 w, 1376 w, 1359 m,
 1248 w, 1202 vs, 1170 w, 1069 m, 1027 s, 1012 s, 941 s, 925 s, 842 vs,
 781 , 757 s, 730 m, 703 s, 674 s, 611 w, 553 w, 517 m, 498 w, 379 vw.

Mp.: 55 bis 60°C

VII.22 Synthese von 1,4-Bis{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminium-[3,3-dimethyl-1-butenyl]}benzol **23**

Zu einer Lösung von 0,825 g (2,379 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid in 50 ml *n*-Hexan werden 0,283 g (1,189 mmol) 1,4-Bis[3,3-dimethyl-1-butinyl]benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss vier

Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung bis auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.

Ausbeute: 1,052 g (95%)

$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 400,061 MHz; in ppm

$\delta = -0,31$ (s, 4H, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0,28 (s, 72H, SiMe_3), 1,11 (s, 18H, CMe_3), 6,34 (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,99 (s, 4H, Aromaten H)

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 100,606 MHz; in ppm

4,6 SiMe_3 , 8,5 CHSi_2 , 31,8 CMe_3 , 37,6 CMe_3 , 126,9 Aromaten $\text{CH}=\text{CH}$, 142,6 $\text{AlC}=\text{CH}$, 153,2 *ipso*-C, 156,0 $\text{AlC}=\text{CH}$.

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{-1}

1585 w $\nu\text{C}=\text{C}$, 146 s 1376 w (Nujol), 1248 s, 1200 vw, 1097 vw, 1033 w, 1013 m, 938m, 843 vs, 775 m, 703 m, 673 m, 611 vw, 535 w, 499 w, 375 vw.

Mp.: $195\text{ }^{\circ}\text{C}$

VII.23 Synthese von 1,3-Bis{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminium[3,3-dimethyl-1-butenyl]}-5-(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol

Zu einer Lösung von 0,635 g (1,831 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminiumhydrid in 50 ml *n*-Hexan werden 0,291 g (0,9155 mmol) 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluss vier Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel bis auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.

Ausbeute: (nicht bestimmt)

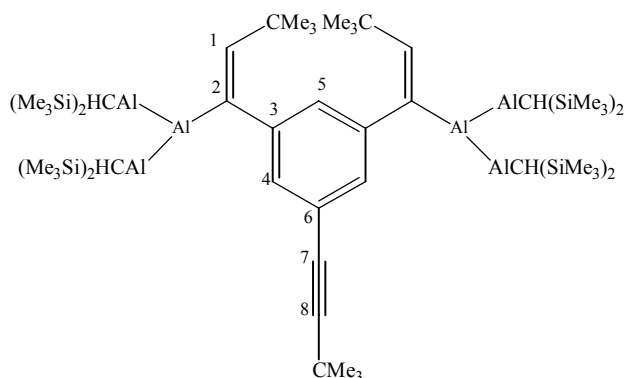
$^1\text{H-NMR}$: C_6D_6 ; 400,061 MHz; in ppm

$\delta = -0,28$ (s, 4H, AlCH), 0,30 (s, 72H, SiMe_3), 1,10 (s, 18H, $\text{C}=\text{CMe}_3$), 1,22 (s, 9H, $\text{C}\equiv\text{CMe}_3$), 6,23 (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,78 (t, $J = \text{Hz}$, 1H), 7,25 (d, $J = \text{Hz}$, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$: C_6D_6 ; 100,606 MHz; in ppm

$\delta = 4,4$ $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)]_2$, 8,4 $\text{Al}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)]_2$, 28,1 $\text{C}\equiv\text{C-CMe}_3$, 31,1 $\text{C}\equiv\text{C-CMe}_3$, 31,8 $\text{C}=\text{C-CMe}_3$, 38,1 $\text{C}=\text{C-CMe}_3$, 80,4 (C7), 98,2 (C8),

123,6 (C5), 127,3 (C4), 134,1 (C6), 145,9 (C2), 152,2 (C3), 155,2 (C1)



VII.24 Synthese von 1,3,5-Tris{1-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-aluminium-[3,3-dimethyl-1-butenyl]}benzol

In einem NMR-Experiment wurden 0,450 g (0,13 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid und 0,137 g (0,043 mmol) 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butenyl)benzol zusammen in C_6D_6 gelöst. Nach dem Abschmelzen des NMR-Röhrchens wurde es zuerst im Trockenschrank über Nacht auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Die Isolierung des reines Produkt gelang uns jedoch nicht.

1H -NMR: C_6D_6 ; 400,061 MHz; in ppm

δ = -0,03 (s, 2H, AlCH), 0,49 (s, 36H, SiMe₃), 1,35 (s, 9H, CMe₃), 6,38 (s, 1H, C=CH), 6,82 (s, 1H, Aromaten-H)

VII.25 Synthese von **25**

Zu einer Lösung von 0,356 g (2,19 mmol) 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin in 20 ml *c*-Pentan werden 0,624 g (4,38 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid, gelöst in 20 ml *c*-Pentan bei -20°C getropft. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und dann lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird die Lösung bis auf wenigen ml reduziert und bei -15 °C umkristallisiert.

¹H-NMR: C₆D₆; 400,061 MHz; in ppm

δ = 0,98 (s, 9H, CMe₃), 1,22 (s, 9H, CMe₃), 1,30 (s, 36H, CMe₃) 2,76
(br. 1H, Hydrid) 6,01 (s, 1H, C=CH)

VII.26 Synthese von [3,3,3]-Cyclophan **26**

Zu einer Lösung von 0,563 g (4,591 mmol) Di(*tert*-butyl)aluminiumhydrid in 15 ml *c*-Pentan werden 0,487 g (1,530 mmol) 1,3,5-Tris(3,3-dimethyl-1-butinyl)benzol, gelöst in 15 ml *c*-Pentan bei –10 °C getropft. Die Lösung färbt sich zunächst grün, bei Raumtemperatur nach einigen Minuten gelb. Nach 12 h wird das Lösungsmittel in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert und das entstandene Tri(*tert*-butyl)alan unter vermindertem Druck (10^{–3} Torr) entfernt. Der ölige Rückstand wird in *c*-Pentan aufgenommen und im Kühlschrank bei +8 °C zwei bis drei Wochen gelagert. Dabei entsteht ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 0,395 g (67%)

¹H-NMR: C₆D₆; 400,060 MHz; in ppm

δ = 1,10 (s, 54 H, CMe₃), 1,36 (s, 27 H, AlCMe₃), 5,98 (s, 3 H, C=CH),
6,31 (s, 3 H, Aromat-H)

¹³C-NMR: C₆D₆; 100,595 MHz; in ppm

δ = 19,5 AlCMe₃, 30,8 AlCMe₃, 31,9 CMe₃, 37,3 CMe₃, 121,9 Phenyl-
C-H, 145,9 Phenyl-C-R, 150,0 Vinyl C=CH, 154,56 Vinyl C=CH

IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm^{–1}

1580 vs, 1460 vs, 1404 m, 1381 s, 1359 vs, 1223 s, 1200 vs, 1135 w,
1034 m, 991 s, 934 m, 912 s, 882 s, 808 s, 734 s, 710 s, 624 vs, 573 m,
538 vw, 487 s, 439 w, 386 m, 361 s.

Mp. 185 °C

VII.27 Synthese von [3,3,3]-Cyclophan THF-Addukt **27**

Der ölige Rückstand aus der Synthese von **23** wird in THF aufgenommen, und durch langsames Aufkonzentrieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhält man nach einigen Tagen farblose Kristalle.

¹H-NMR: THF-d₈; 400,060 MHz; in ppm

δ = 0,89 (s, 54H, CMe₃), 1,08 (s, 27H, AlCMe₃), 1,77 (m, J = 3,3 Hz, 12H, THF), 3,62 (m, J = 3,3 Hz, 12H, THF) 5,54 (s, 3H, C=CH), 5,92 (s, 3H, Aromaten H)

¹³C-NMR: THF d₈; 100,595 MHz; in ppm

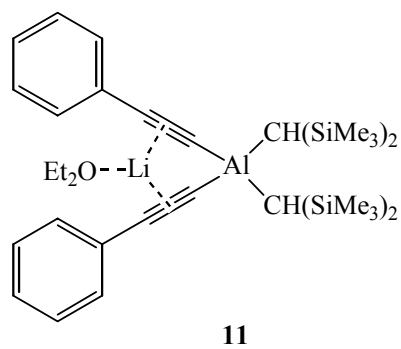
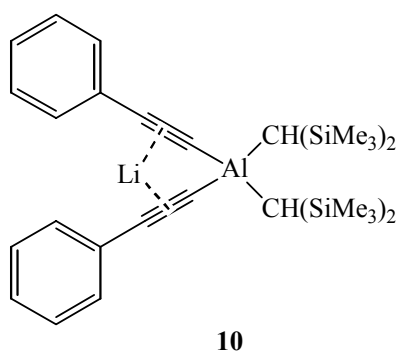
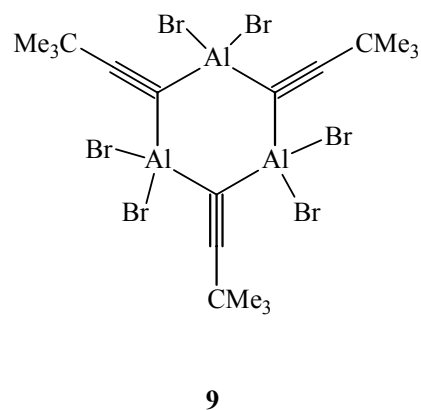
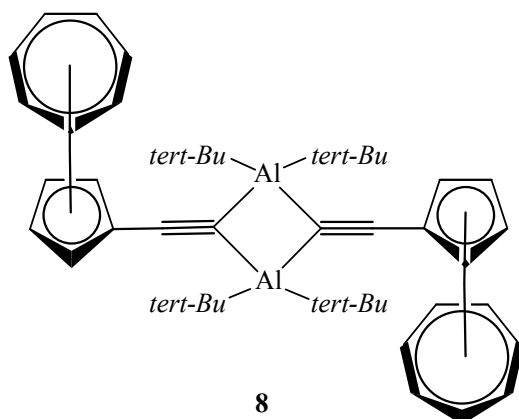
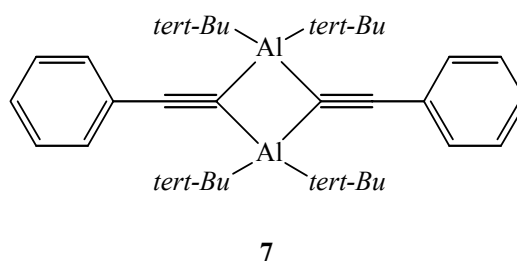
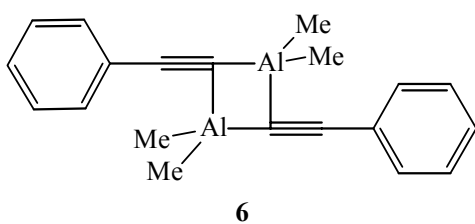
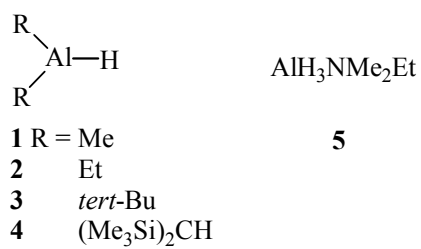
δ = 15,5 AlCMe₃, 26,3 THF-C, 31,8 AlCMe₃, 32,7 CMe₃, 37,0 CMe₃, 68,2 THF-C, 119,9 Phenyl-C-H, 147,1 Phenyl-C-R, 147,8 Vinyl C=CH, 155,9 Vinyl C=CH.

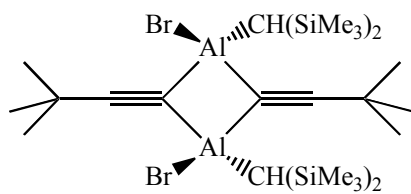
IR: Nujol-Verreibung; CsBr-Platten; in cm⁻¹

1578 vs, 1556 vs, 1465 vs, 1403 m, 1380 vs, 1355 vs, 1318 w, 1299 w, 1281 w, 1248 m, 1224 vs, 1200 vs, 1181 s, 1133 m, 1071 m, 1037 vs, 1003 vs, 970 vs, 959 m, 934 s, 911 vs, 893 vs, 854 vs, 795 vs, 733 s, 707 vs, 688 m, 651 m, 616 vs, 571 s, 549 s, 484 vs, 442 s, 394 vs, 359 vs, 336 s.

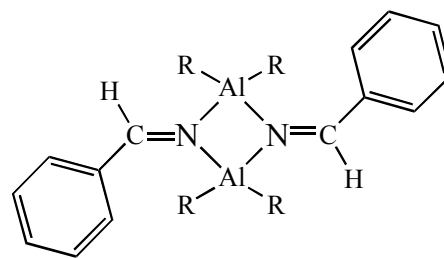
Mp.: Schmilzt bis 230 °C nicht

VIII Numerierung der Verbindungen



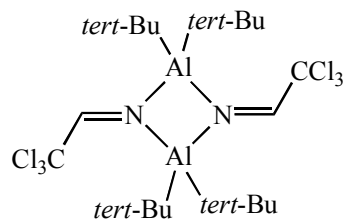


12

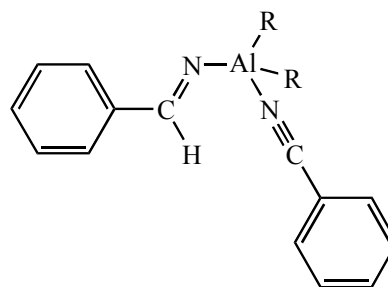


13 R = Ethyl

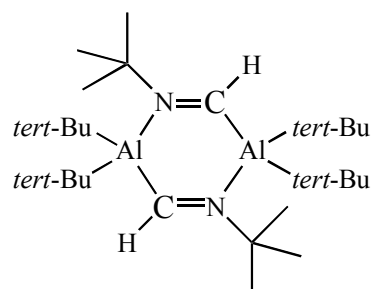
14 *tert*-Butyl



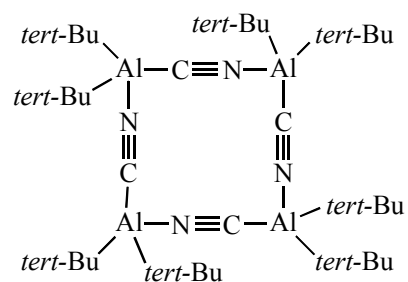
15



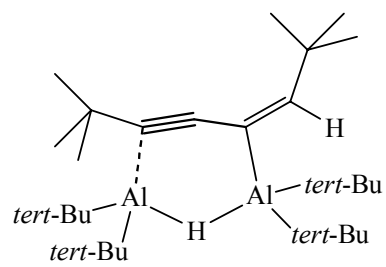
16 R = CH(SiMe₃)₂



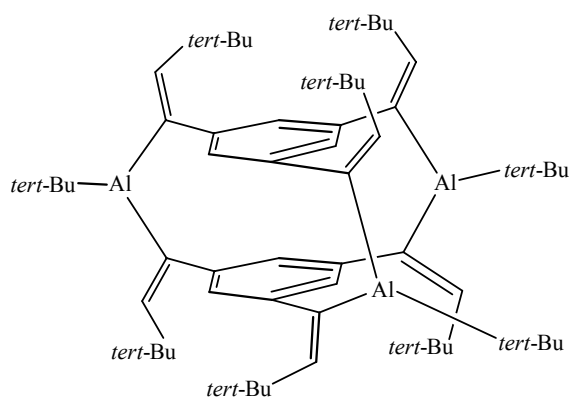
17



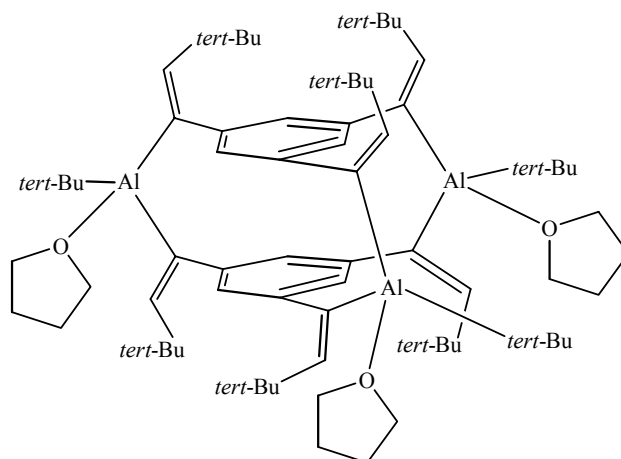
18



25



26



27

IX Kristalldaten

Tab.IX.1.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **6**.

Kristalldaten	
Formel	C ₁₀ H ₁₁ Al
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe ^[74]	Pbca
Z	8
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,093
a [pm]	1089,58(8)
b [pm]	773,70(4)
c [pm]	2280,7(1)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	1922,6(2)
μ [10 ² m ⁻¹]	14,6
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,39 x 0,15 x 0,06
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoKα; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	5,18 < 2Θ < 51,84
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-13 ≤ h ≤ 13 -9 ≤ k ≤ 8 -25 ≤ l ≤ 25
symmetrieunabhängige Reflexe	12396
Messwerte	1790
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	102
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4σ(F))	0,0379
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1036
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,192
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,144

Tab.IX.1.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **6** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	488(1)	1262(1)	5451(1)	41(1)
C1	2038(2)	701(3)	5833(1)	56(1)
C2	-535(2)	3186(3)	5701(1)	58(1)
C3	632(2)	1139(3)	4581(1)	50(1)
C4	793(2)	1202(2)	4057(1)	43(1)
C5	978(2)	1248(2)	3433(1)	36(1)

C6	1991(2)	430(2)	3179(1)	41(1)
C7	2142(2)	465(2)	2579(1)	45(1)
C8	1300(2)	1295(2)	2225(1)	44(1)
C9	301(2)	2114(3)	2475(1)	46(1)
C10	136(2)	2097(3)	3073(1)	42(1)

Tab.IX.1.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **7** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	44(1)	47(1)	32(1)	-3(1)	-5(1)	4(1)
C1	53(1)	53(1)	61(2)	-1(1)	-13(1)	3(1)
C2	62(1)	61(1)	52(2)	-4(1)	-2(1)	15(1)
C3	54(1)	57(1)	39(2)	0(1)	2(1)	-4(1)
C4	47(1)	43(1)	39(1)	-1(1)	-3(1)	-8(1)
C5	40(1)	38(1)	31(1)	-1(1)	0(1)	-9(1)
C6	37(1)	41(1)	46(1)	-1(1)	-4(1)	-1(1)
C7	41(1)	44(1)	50(1)	-7(1)	13(1)	-2(1)
C8	53(1)	45(1)	34(1)	1(1)	9(1)	-6(1)
C9	48(1)	51(1)	38(1)	9(1)	2(1)	5(1)
C10	40(1)	46(1)	40(1)	1(1)	6(1)	5(1)

Tab.IX.1.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **7**.

	x	y	Z	U(eq)
H11	2589	1665	5800	67
H12	2396	-292	5648	67
H13	1893	455	6240	67
H21	-767	3029	6103	70
H22	-1259	3233	5461	70
H23	-86	4246	5660	70
H6	2580	-153	3421	49
H7	2840	-94	2406	54
H8	1408	1303	1807	53
H9	-282	2699	2230	55
H10	-559	2671	3243	50

Tab.IX.2.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **7**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Al}_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	$P \bar{1}$
Z	6
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,020
a [pm]	909,67(6)
b [pm]	1895,3(2)
c [pm]	2772,9(2)
α [°]	9499(1)
β [°]	95,800(8)
γ [°]	92,187(9)
V $[10^{-30} \text{ m}^3]$	4732,9(7)
μ $[10^2 \text{ m}^{-1}]$	10,8
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,48 x 0,36 x 0,25

Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,82 < 2 Θ < 51,72
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 11 -23 ≤ k ≤ 23 -33 ≤ l ≤ 33
symmetrieunabhängige Reflexe	45888
Messwerte	17088
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	1172
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o (F > 4\sigma(F))$	0,0589
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1351
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,254
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,288

Tab.IX.2.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **7** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	6281(1)	474(1)	122(1)	56(1)
C1	6833(4)	1100(2)	-372(2)	69(1)
C11	8346(6)	938(3)	-530(3)	164(3)
C12	5765(7)	1031(3)	-830(2)	142(2)
C13	6861(7)	1876(3)	-184(2)	131(2)
C2	7481(4)	531(3)	772(2)	81(1)
C21*	803(2)	-174(8)	892(6)	142(9)
C22*	658(1)	754(9)	1201(4)	120(5)
C23*	876(3)	107(1)	838(8)	30(2)
C21**	728(4)	-2(1)	109(1)	31(3)
C22**	722(2)	127(1)	1024(7)	16(1)
C23**	907(1)	60(1)	664(6)	133(8)
C011	4026(4)	557(2)	201(2)	65(1)
C012	3399(4)	104(2)	356(2)	69(1)
C013	2630(3)	1620(2)	574(2)	55(1)
C014	1883(4)	2077(2)	282(2)	62(1)
C015	1110(4)	2617(2)	483(2)	75(1)
C016	1089(4)	2707(2)	976(2)	79(1)
C017	1817(5)	2270(3)	1270(2)	79(1)
C018	2604(4)	1724(2)	1071(2)	69(1)
Al2	7543(1)	8487(1)	3309(1)	56(1)
C3	8713(4)	8504(3)	3955(2)	75(1)
C31*	1031(2)	863(1)	3861(9)	134(9)
C32*	829(3)	8987(2)	4343(6)	23(2)
C33*	883(3)	7725(9)	4116(7)	15(1)
C31**	1023(1)	824(1)	3947(8)	14(1)
C32**	880(2)	9293(6)	4171(4)	108(5)
C33**	795(1)	8148(9)	4347(4)	104(5)
C4	8130(4)	9166(2)	2845(2)	72(1)
C41*	987(1)	938(2)	2977(9)	13(1)
C42*	803(4)	887(1)	2313(5)	13(1)
C43*	740(3)	985(1)	286(1)	127(8)
C41**	956(1)	8976(6)	2637(6)	116(5)

C42**	695(1)	9147(6)	2392(4)	97(3)
C43**	817(2)	9918(5)	3079(5)	90(3)
A13	4973(1)	7553(1)	3047(1)	60(1)
C5	4383(5)	6850(2)	3487(2)	83(1)
C51*	374(5)	611(1)	333(1)	25(2)
C52*	347(4)	718(2)	387(1)	19(1)
C53*	570(2)	679(1)	3845(8)	146(8)
C51**	434(2)	6122(6)	3169(7)	143(6)
C52**	283(1)	693(1)	3616(8)	134(7)
C53**	533(2)	664(2)	3900(8)	211(9)
C6	3764(5)	7594(3)	2401(2)	91(2)
C61*	460(2)	7390(8)	1987(5)	88(5)
C62*	315(3)	8323(9)	232(1)	142(9)
C63*	238(2)	708(2)	2309(8)	23(2)
C61**	409(2)	700(2)	2063(9)	29(2)
C62**	390(4)	828(1)	220(1)	23(1)
C63**	215(1)	746(1)	2506(6)	155(9)
C021	5299(4)	8556(2)	3408(2)	65(1)
C022	4671(4)	9006(2)	3603(2)	73(1)
C023	3902(3)	9554(2)	3852(2)	56(1)
C024	3218(4)	10065(2)	3595(2)	72(1)
C025	2453(5)	10583(2)	3834(2)	83(1)
C026	2384(5)	10590(2)	4322(2)	82(1)
C027	3049(4)	10085(3)	4575(2)	80(1)
C028	3811(4)	9573(2)	4343(2)	70(1)
C031	7230(4)	7478(2)	2963(2)	69(1)
C032	7867(4)	6980(2)	2828(2)	76(1)
C033	8634(4)	6376(2)	2648(2)	59(1)
C034	9242(4)	5919(2)	2970(2)	74(1)
C035	10015(5)	5347(2)	2806(2)	90(1)
C036	10167(5)	5234(3)	2318(2)	91(2)
C037	9570(5)	5672(3)	2004(2)	88(1)
C038	8788(4)	6246(2)	2163(2)	75(1)
A14	6383(1)	-6872(1)	2997(1)	60(1)
C7	4879(4)	-6209(2)	2756(2)	73(1)
C71	5673(5)	-5538(2)	2614(2)	94(1)
C72	3839(5)	-5973(3)	3128(2)	111(2)
C73	3921(6)	-6561(3)	2302(2)	121(2)
C8	7978(5)	-7168(3)	2584(2)	87(1)
C81*	808(1)	-7946(5)	2480(5)	89(4)
C82*	9597(9)	-6915(7)	2859(5)	107(5)
C83*	799(2)	-678(1)	2122(5)	17(1)
C81**	869(3)	-783(1)	265(1)	20(2)
C82**	896(2)	-6528(9)	2529(8)	148(8)
C83**	704(2)	-734(1)	2054(5)	131(7)
A15	6087(1)	-7386(1)	3925(1)	63(1)
C9	7595(5)	-8020(2)	4194(2)	81(1)
C91	6884(7)	-8726(3)	4302(3)	155(3)
C92	8749(5)	-8208(3)	3841(2)	119(2)
C93	8454(7)	-7653(3)	4653(2)	147(3)
C10	4472(5)	-7069(3)	4331(2)	98(2)
C101	2921(6)	-7213(4)	4069(3)	158(3)
C102	4389(8)	-7521(4)	4752(3)	187(3)
C103	4686(8)	-6310(4)	4544(3)	183(4)
C041	7219(4)	-6516(2)	3702(2)	68(1)
C042	7902(5)	-6005(2)	3875(2)	82(1)
C043	8833(5)	-5398(2)	4083(2)	74(1)
C044	8197(6)	-4785(3)	4257(2)	98(2)
C045	9090(9)	-4210(3)	4466(2)	125(2)
C046	1057(1)	-4246(4)	4495(2)	134(3)

C047	11221(7)	-4832(4)	4330(3)	141(2)
C048	10346(6)	-5425(3)	4120(2)	103(2)
C051	5288(4)	-7770(2)	3231(2)	72(1)
C052	4536(5)	-8167(2)	2962(2)	81(1)
C053	3708(4)	-8691(2)	2622(1)	62(1)
C054	4413(4)	-9220(2)	2374(1)	71(1)
C055	3617(5)	-9721(2)	2057(2)	76(1)
C056	2107(5)	-9702(2)	1980(2)	82(1)
C057	1388(5)	-9190(3)	2221(2)	86(1)
C058	2165(5)	-8674(2)	2544(2)	75(1)
Al6	4847(1)	-5270(1)	456(1)	57(1)
C110	6330(4)	-5949(2)	691(2)	66(1)
C111	5544(5)	-6640(2)	807(2)	95(2)
C112	7396(5)	-6157(3)	327(2)	94(2)
C113	7248(5)	-5609(3)	1155(2)	109(2)
C120	3211(5)	-4977(2)	865(2)	79(1)
C121	410(2)	-484(1)	1399(4)	152(9)
C122	267(3)	-4254(9)	83(1)	16(1)
C123	214(3)	-556(1)	89(1)	25(3)
C12*	319(1)	-5402(7)	1305(4)	95(4)
C12**	321(2)	-4204(5)	1014(5)	84(4)
C12***	1605(7)	-5169(5)	571(3)	67(3)
C061	5991(4)	-4388(2)	248(2)	70(1)
C062	6677(5)	-3918(2)	462(2)	80(1)
C063	7570(4)	-3334(2)	724(1)	59(1)
C064	6922(4)	-2751(2)	930(1)	66(1)
C065	7760(5)	-2196(2)	1182(2)	78(1)
C066	9274(6)	-2226(3)	1227(2)	83(1)
C067	9953(5)	-2788(3)	1026(2)	83(1)
C068	9111(5)	-3356(2)	772(2)	73(1)

Tab.IX.2.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff und außer des in **Abb.II.2** dargestellten Moleküls) von **7** .

Bindungslänge			
Al2-C4	199,5(5)	C5-C51**	156(1)
Al2-C3	198,6(4)	C6-C61**	145(1)
Al2-C031	206,1(4)	C6-C61*	147(1)
Al2-C021	209,5(4)	C6-C62**	148(2)
C3-C32*	144(1)	C6-C63**	153(1)
C3-C31**	149(1)	C6-C62*	153(1)
C3-C33**	153(1)	C6-C63*	154(1)
C3-C31*	151(1)	C021-C022	116,8(5)
C3-C32**	155(1)	C022-C023	144,0(5)
C3-C33*	158(1)	C023-C028	137,0(5)
C4-C43**	151,1(9)	C023-C024	138,4(5)
C4-C42*	152(1)	C024-C025	138,5(5)
C4-C43*	149(1)	C025-C026	135,9(6)
C4-C41**	152,5(8)	C026-C027	136,1(6)
C4-C42**	156,0(9)	C027-C028	136,6(5)
C4-C41*	162(1)	C031-C032	117,9(5)
Al3-C5	197,7(5)	C032-C033	144,2(5)
Al3-C6	201,5(5)	C033-C038	136,9(5)
Al3-C021	206,6(4)	C033-C034	138,9(6)
Al3-C031	209,8(4)	C034-C035	138,3(6)
C5-C52**	149(1)	C035-C036	137,2(6)
C5-C53**	144(1)	C036-C037	134,4(6)
C5-C52*	153(2)	C037-C038	138,7(6)
C5-C53*	149(1)	Al4-C7	199,8(4)
C5-C51*	150(1)	Al4-C8	200,4(5)

A14-C041	207,0(4)	C052-C053	144,2(5)
A14-C051	212,2(4)	C053-C054	138,1(5)
C7-C72	151,9(6)	C053-C058	140,1(5)
C7-C73	154,1(6)	C054-C055	137,0(5)
C7-C71	153,9(6)	C055-C056	137,0(5)
C8-C81**	146(1)	C056-C057	135,7(6)
C8-C81*	148(1)	C057-C058	138,7(5)
C8-C83*	152(1)	Al6-C110	200,2(4)
C8-C82**	150(1)	Al6-C120	202,5(4)
C8-C83**	162(1)	Al6-C061``	206,1(4)
C8-C82*	162(1)	Al6-C061	209,0(4)
Al5-C9	199,0(4)	C110-C112	150,7(6)
Al5-C10	201,7(5)	C110-C113	153,8(5)
Al5-C051	204,8(4)	C110-C111	154,1(6)
Al5-C041	208,3(4)	C120-C12**	148,8(9)
C9-C92	153,7(6)	C120-C123	146(1)
C9-C93	152,1(6)	C120-C122	148(1)
C9-C91	152,9(7)	C120-C12*	152(1)
C10-C101	152,4(7)	C120-C121	160(1)
C10-C102	151,2(8)	C120-C12***	161,2(8)
C10-C103	150,3(7)	C061-C062	115,1(5)
C041-C042	117,0(5)	C061-Al6``	206,1(4)
C042-C043	144,4(6)	C062-C063	144,5(5)
C043-C048	137,3(6)	C063-C064	138,0(5)
C043-C044	138,9(6)	C063-C068	139,7(5)
C044-C045	138,3(7)	C064-C065	137,0(5)
C045-C046	134,5(8)	C065-C066	137,4(6)
C046-C047	134,6(9)	C066-C067	135,8(6)
C047-C048	140,0(7)	C067-C068	139,2(5)
C051-C052	116,2(5)		

Bindungswinkel

C4-Al2-C3	118,7(2)	C42*-C4-C43*	108(1)
C4-Al2-C031	110,2(2)	C43**-C4-C41**	113,0(7)
C3-Al2-C031	112,2(2)	C42*-C4-C41**	62(1)
C4-Al2-C021	110,6(2)	C43*-C4-C41**	129(1)
C3-Al2-C021	109,1(2)	C43**-C4-C42**	105,3(6)
C031-Al2-C021	92,8(2)	C42*-C4-C42**	44(1)
C32*-C3-C31**	123(1)	C43*-C4-C42**	72(1)
C32*-C3-C33**	65(1)	C41**-C4-C42**	104,9(7)
C31**-C3-C33**	108,4(9)	C43**-C4-C41*	75(1)
C32*-C3-C31*	112(2)	C42*-C4-C41*	103(1)
C31**-C3-C31*	31(1)	C43*-C4-C41*	104(1)
C33*-C3-C31*	134(1)	C41**-C4-C41*	43,6(8)
C32*-C3-C32**	35(1)	C42**-C4-C41*	137,4(8)
C31**-C3-C32**	109(1)	C43**-C4-Al2	110,2(6)
C33*-C3-C32**	100,9(7)	C42*-C4-Al2	115,8(8)
C31*-C3-C32**	85(1)	C43*-C4-Al2	115(1)
C32*-C3-C33*	111(1)	C41**-C4-Al2	112,1(6)
C31**-C3-C33*	67(1)	C42**-C4-Al2	111,1(4)
C33*-C3-C33*	50,1(9)	C41*-C4-Al2	108,3(7)
C31*-C3-C33*	98(1)	C5-Al3-C6	118,9(2)
C32*-C3-C33*	141,3(8)	C5-Al3-C021	111,3(2)
C32*-C3-Al2	117,3(8)	C6-Al3-C021	110,2(2)
C31**-C3-Al2	115,3(8)	C5-Al3-C031	109,3(2)
C33*-C3-Al2	115,8(4)	C6-Al3-C031	111,4(2)
C31*-C3-Al2	105(1)	C021-Al3-C031	92,5(2)
C32*-C3-Al2	105,7(6)	C52**-C5-C53**	110(1)
C33*-C3-Al2	110,2(5)	C52**-C5-C52*	36(2)
C43*-C4-C42*	131(1)	C53**-C5-C52*	85(2)
C43**-C4-C43*	33(1)	C52**-C5-C53*	124(1)

C53** -C5-C53*	18,5(9)	C036-C037-C038	121,1(5)
C52* -C5-C53*	93(2)	C033-C038-C037	119,6(4)
C52** -C5-C51*	80(2)	C7-A14-C8	119,9(2)
C53** -C5-C51*	95(2)	C7-A14-C041	109,1(2)
C52* -C5-C51*	108(1)	C8-A14-C041	112,2(2)
C53* -C5-C51*	107(2)	C7-A14-C051	109,2(2)
C52** -C5-C51**	105,6(9)	C8-A14-C051	110,8(2)
C53** -C5-C51**	97(1)	C041-A14-C051	92,0(2)
C52* -C5-C51**	136(2)	C72-C7-C73	107,4(4)
C53* -C5-C51**	102(2)	C72-C7-C71	107,4(4)
C51* -C5-C51**	28(2)	C73-C7-C71	108,4(4)
C52** -C5-A13	112,2(9)	C72-C7-A14	113,9(3)
C53** -C5-A13	124,1(8)	C73-C7-A14	110,3(3)
C52* -C5-A13	111(1)	C71-C7-A14	109,3(3)
C53* -C5-A13	105,6(8)	C81** -C8-C81*	27(1)
C51* -C5-A13	126(2)	C81** -C8-C83*	124(1)
C51** -C5-A13	104,1(8)	C81* -C8-C83*	111,4(9)
C61** -C6-C61*	36(2)	C81** -C8-C82**	117(1)
C61** -C6-C62**	113(2)	C81* -C8-C82**	134(1)
C61* -C6-C62**	80(2)	C83* -C8-C82**	55,0(9)
C61** -C6-C63**	106(1)	C81** -C8-C83**	102(1)
C61* -C6-C63**	134,2(9)	C81* -C8-C83**	76,5(8)
C62** -C6-C63**	108(1)	C83* -C8-C83**	49,4(7)
C61** -C6-C62*	132(2)	C82** -C8-C83**	104(1)
C61* -C6-C62*	107(1)	C81** -C8-C82*	76(1)
C62** -C6-C62*	30(2)	C81* -C8-C82*	103,3(6)
C63** -C6-C62*	79(1)	C83* -C8-C82*	100,7(9)
C61** -C6-C63*	72(1)	C82** -C8-C82*	49,9(7)
C61* -C6-C63*	103(1)	C83** -C8-C82*	144,0(8)
C62** -C6-C63*	124(2)	C81** -C8-A14	119(1)
C63** -C6-C63*	34(1)	C81* -C8-A14	115,4(6)
C62* -C6-C63*	103(1)	C83* -C8-A14	113,9(5)
C61** -C6-A13	110(1)	C82** -C8-A14	109,0(8)
C61* -C6-A13	112,2(6)	C83** -C8-A14	101,4(6)
C62** -C6-A13	113(1)	C82* -C8-A14	110,5(4)
C63** -C6-A13	104,9(6)	C9-A15-C10	119,2(2)
C62* -C6-A13	114(1)	C9-A15-C051	109,8(2)
C63* -C6-A13	115,3(9)	C10-A15-C051	112,7(2)
C022-C021-A13	142,0(3)	C9-A15-C041	107,3(2)
C022-C021-A12	130,7(3)	C10-A15-C041	110,8(2)
A13-C021-A12	87,2(2)	C051-A15-C041	93,8(2)
C021-C022-C023	178,9(5)	C92-C9-C93	106,1(4)
C028-C023-C024	118,8(4)	C92-C9-C91	106,0(4)
C028-C023-C022	121,1(4)	C93-C9-C91	110,4(5)
C024-C023-C022	120,1(4)	C92-C9-A15	112,7(3)
C023-C024-C025	119,9(4)	C93-C9-A15	110,0(3)
C026-C025-C024	120,0(4)	C91-C9-A15	111,4(3)
C025-C026-C027	120,1(4)	C101-C10-C102	100,5(5)
C028-C027-C026	120,4(4)	C101-C10-C103	110,8(5)
C023-C028-C027	120,8(4)	C102-C10-C103	107,2(5)
C032-C031-A12	142,8(3)	C101-C10-A15	113,4(4)
C032-C031-A13	129,0(3)	C102-C10-A15	110,5(4)
A12-C031-A13	87,3(2)	C103-C10-A15	113,5(4)
C031-C032-C033	178,4(5)	C042-C041-A14	133,5(4)
C038-C033-C034	119,1(4)	C042-C041-A15	138,9(4)
C038-C033-C032	121,2(4)	A14-C041-A15	87,2(2)
C034-C033-C032	119,8(4)	C041-C042-C043	176,2(5)
C033-C034-C035	120,6(4)	C048-C043-C044	119,5(4)
C036-C035-C034	119,2(5)	C048-C043-C042	120,6(5)
C037-C036-C035	120,5(5)	C044-C043-C042	119,9(4)

C043-C044-C045	119,8(5)	C123-C120-C122	118(1)
C046-C045-C044	119,7(6)	C12** -C120-C12*	110,8(8)
C045-C046-C047	122,0(6)	C123-C120-C12*	56(1)
C046-C047-C048	119,6(6)	C122-C120-C12*	125(1)
C043-C048-C047	119,4(5)	C12** -C120-C121	73,0(9)
C052-C051-Al5	150,8(4)	C123-C120-C121	104(1)
C052-C051-Al4	122,0(3)	C122-C120-C121	97(1)
Al5-C051-Al4	86,7(2)	C12A-C120-C121	49,1(7)
C051-C052-C053	175,3(5)	C12** -C120-C12***	104,8(6)
C054-C053-C058	119,0(3)	C123-C120-C12***	49(1)
C054-C053-C052	121,0(4)	C122-C120-C12***	80(1)
C058-C053-C052	120,1(4)	C12* -C120-C12***	103,3(6)
C055-C054-C053	120,6(4)	C121-C120-C12***	144,1(8)
C054-C055-C056	120,2(4)	C12** -C120-Al6	114,7(6)
C057-C056-C055	120,3(4)	C123-C120-Al6	112,5(9)
C056-C057-C058	120,7(4)	C122-C120-Al6	117(1)
C057-C058-C053	119,1(4)	C12* -C120-Al6	111,3(4)
C110-Al6-C120	120,3(2)	C121-C120-Al6	101,6(6)
C110-Al6-C061``	108,8(2)	C12C-C120-Al6	111,2(4)
C120-Al6-C061``	111,1(2)	C062-C061-Al6``	140,0(4)
C110-Al6-C061	108,2(2)	C062-C061-Al6	133,3(3)
C120-Al6-C061	111,4(2)	Al6`` -C061-Al6	86,4(2)
C061`` -Al6-C061	93,5(2)	C061-C062-C063	178,6(5)
C112-C110-C113	107,4(4)	C064-C063-C068	119,3(3)
C112-C110-C111	106,8(4)	C064-C063-C062	120,9(4)
C113-C110-C111	109,1(4)	C068-C063-C062	119,9(4)
C112-C110-Al6	113,6(3)	C065-C064-C063	121,2(4)
C113-C110-Al6	109,3(3)	C064-C065-C066	118,9(4)
C111-C110-Al6	110,4(3)	C067-C066-C065	121,6(4)
C12** -C120-C123	132(1)	C066-C067-C068	119,9(4)
C12** -C120-C122	26(1)	C067-C068-C063	119,1(4)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende

Symmetrieoperation erzeugt; ` = -x+1,-y,-z; `` = -x+1,-y-1,-z

Die durch Sterne gekennzeichneten Atome sind fehlgeordnet.

Tab.IX.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von 18 (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	41(1)	56(1)	72(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
C1	64(2)	61(3)	82(3)	0(2)	18(2)	-7(2)
C11	135(5)	144(6)	243(9)	70(6)	119(5)	28(4)
C12	196(6)	130(5)	100(5)	34(4)	13(4)	-40(5)
C13	173(6)	75(4)	151(6)	12(4)	51(4)	1(4)
C2	56(3)	96(4)	87(4)	5(3)	-8(2)	-4(2)
C21*	14(1)	18(2)	8(1)	-3(1)	-41(9)	7(1)
C22*	11(1)	15(1)	81(9)	-27(9)	-19(7)	-14(9)
C23*	31(3)	36(4)	18(2)	13(2)	-15(2)	-29(3)
C21**	46(5)	30(4)	13(3)	14(3)	-14(3)	-25(4)
C22**	7(1)	28(3)	10(1)	-10(2)	-24(9)	2(1)
C23**	43(7)	17(2)	16(1)	-2(1)	-43(7)	2(9)
C011	47(2)	57(2)	91(3)	1(2)	9(2)	5(2)
C012	35(2)	57(3)	112(4)	-10(2)	12(2)	-4(2)
C013	39(2)	51(2)	74(3)	-6(2)	7(2)	-2(2)
C014	57(2)	66(3)	64(3)	6(2)	15(2)	3(2)
C015	76(3)	66(3)	88(4)	12(3)	19(2)	17(2)
C016	71(3)	60(3)	106(4)	-10(3)	27(3)	14(2)
C017	82(3)	83(3)	67(3)	-13(3)	11(2)	3(3)
C018	64(2)	67(3)	74(3)	6(2)	-6(2)	2(2)
Al2	48(1)	62(1)	57(1)	-1(1)	8(1)	5(1)

C3	51(2)	99(4)	74(3)	10(3)	-4(2)	-7(2)
C31*	70(9)	14(2)	17(2)	-8(1)	-4(1)	1(9)
C32*	24(3)	43(5)	2(1)	-4(2)	-3(1)	23(3)
C33*	18(2)	16(2)	11(1)	6(1)	-8(2)	-7(1)
C31**	84(9)	26(3)	84(9)	8(1)	-1(7)	7(1)
C32**	13(1)	15(1)	28(8)	-14(7)	-3(6)	-15(8)
C33**	86(7)	13(1)	92(9)	18(8)	-10(6)	11(7)
C4	71(3)	71(3)	76(3)	5(2)	19(2)	5(2)
C41*	10(1)	17(3)	12(2)	4(2)	4(1)	-2(1)
C42*	21(4)	14(2)	6(1)	3(1)	4(1)	-4(2)
C43*	14(2)	11(1)	13(2)	4(1)	3(2)	1(1)
C41**	101(8)	93(8)	16(1)	26(8)	69(9)	10(6)
C42**	140(8)	83(7)	71(6)	5(5)	34(6)	-2(6)
C43**	99(8)	64(5)	106(9)	4(5)	13(5)	-6(5)
A13	52(1)	64(1)	63(1)	-8(1)	10(1)	4(1)
C5	71(3)	70(3)	108(4)	1(3)	16(3)	1(2)
C51*	35(3)	14(2)	27(3)	-2(2)	9(3)	-16(2)
C52*	27(2)	12(2)	26(3)	9(2)	22(2)	10(2)
C53*	13(2)	17(2)	14(1)	12(1)	2(1)	-7(1)
C51**	18(1)	73(8)	18(1)	15(8)	8(1)	-10(9)
C52**	86(8)	15(2)	17(2)	4(1)	52(8)	-6(8)
C53**	100(9)	32(2)	23(2)	19(2)	-1(1)	-7(1)
C6	82(3)	112(4)	72(4)	-13(3)	-4(2)	-2(3)
C61*	95(9)	11(1)	47(8)	-1(7)	-13(6)	-19(7)
C62*	16(2)	14(1)	11(2)	-1(1)	-4(1)	8(1)
C63*	16(2)	41(5)	9(2)	2(2)	-2(1)	-19(3)
C61**	14(2)	46(4)	21(2)	-26(3)	-8(2)	11(2)
C62**	31(3)	25(2)	13(2)	7(2)	-8(2)	-4(2)
C63**	78(8)	27(2)	10(1)	2(1)	-39(7)	4(1)
C021	52(2)	67(3)	73(3)	-9(2)	10(2)	6(2)
C022	43(2)	65(3)	105(3)	-24(3)	14(2)	-6(2)
C023	42(2)	58(2)	68(3)	-9(2)	13(2)	3(2)
C024	75(3)	72(3)	70(3)	-2(2)	25(2)	4(2)
C025	91(3)	69(3)	92(4)	2(3)	23(3)	29(2)
C026	78(3)	80(3)	87(4)	-17(3)	21(2)	25(2)
C027	77(3)	96(3)	64(3)	-17(3)	13(2)	14(3)
C028	58(2)	72(3)	76(3)	-6(2)	3(2)	12(2)
C031	56(2)	67(3)	85(3)	0(2)	18(2)	10(2)
C032	49(2)	66(3)	111(4)	-16(3)	19(2)	-2(2)
C033	45(2)	53(2)	76(3)	-7(2)	14(2)	0(2)
C034	71(3)	78(3)	75(3)	0(3)	23(2)	1(2)
C035	89(3)	73(3)	114(5)	16(3)	28(3)	21(3)
C036	85(3)	66(3)	124(5)	-8(3)	38(3)	19(2)
C037	87(3)	86(3)	88(4)	-27(3)	22(3)	13(3)
C038	69(3)	77(3)	77(3)	-5(2)	10(2)	8(2)
A14	62(1)	61(1)	57(1)	6(1)	4(1)	9(1)
C7	78(3)	73(3)	68(3)	16(2)	0(2)	14(2)
C71	111(4)	74(3)	104(4)	26(3)	20(3)	22(3)
C72	93(3)	115(4)	136(5)	43(4)	28(3)	52(3)
C73	127(4)	109(4)	117(4)	29(3)	-48(4)	5(3)
C8	94(3)	83(3)	89(4)	7(3)	35(3)	13(3)
C81*	72(8)	88(8)	106(8)	-30(6)	34(6)	14(5)
C82*	69(6)	115(9)	13(1)	-25(7)	43(6)	-24(6)
C83*	15(2)	27(3)	14(1)	12(2)	10(1)	11(2)
C81**	12(2)	21(3)	34(4)	12(3)	11(2)	8(2)
C82**	11(1)	22(2)	12(2)	55(2)	4(1)	-1(1)
C83**	17(2)	14(2)	8(1)	-6(1)	8(1)	2(1)
A15	61(1)	67(1)	59(1)	7(1)	-4(1)	4(1)
C9	82(3)	85(3)	74(3)	15(3)	-12(2)	13(2)
C91	185(6)	108(5)	185(7)	73(5)	25(5)	29(4)

C92	97(4)	117(4)	141(5)	10(4)	-10(4)	48(3)
C93	153(5)	176(6)	99(4)	-1(4)	-59(4)	45(4)
C10	85(3)	113(4)	102(4)	27(3)	29(3)	9(3)
C101	111(5)	206(7)	165(7)	11(6)	54(4)	15(5)
C102	208(8)	220(9)	147(7)	18(7)	89(6)	1(6)
C103	225(8)	127(6)	210(8)	-45(6)	149(6)	-12(5)
C041	68(2)	62(3)	73(3)	-1(2)	1(2)	1(2)
C042	106(3)	74(3)	63(3)	6(2)	5(2)	-18(3)
C043	94(3)	66(3)	60(3)	7(2)	0(2)	-18(3)
C044	123(4)	78(4)	89(4)	5(3)	8(3)	-12(3)
C045	180(6)	72(4)	116(5)	-13(3)	18(5)	-19(4)
C046	177(7)	99(5)	115(5)	-7(4)	-4(5)	-60(5)
C047	110(5)	127(6)	171(7)	-1(5)	-21(4)	-39(5)
C048	91(4)	92(4)	120(4)	4(3)	-2(3)	-14(3)
C051	73(3)	77(3)	63(3)	10(2)	-9(2)	-7(2)
C052	108(3)	79(3)	52(3)	12(2)	0(2)	-25(3)
C053	72(3)	62(3)	48(2)	6(2)	-2(2)	-9(2)
C054	69(3)	80(3)	62(3)	5(2)	-2(2)	-2(2)
C055	87(3)	65(3)	72(3)	-2(2)	2(2)	4(2)
C056	91(3)	75(3)	72(3)	-8(2)	-5(2)	-15(3)
C057	67(3)	87(3)	98(4)	1(3)	-12(2)	-11(3)
C058	75(3)	71(3)	80(3)	9(2)	9(2)	8(2)
Al6	57(1)	58(1)	55(1)	6(1)	6(1)	7(1)
C110	63(2)	70(3)	66(3)	7(2)	5(2)	9(2)
C111	102(3)	75(3)	113(4)	29(3)	20(3)	21(3)
C112	75(3)	98(4)	114(4)	24(3)	6(3)	26(3)
C113	111(4)	116(4)	94(4)	17(3)	-29(3)	9(3)
C120	87(3)	77(3)	79(3)	13(3)	33(2)	20(3)
C121	19(2)	18(2)	10(1)	4(1)	6(1)	12(2)
C122	19(2)	18(2)	15(2)	4(2)	8(2)	8(2)
C123	24(3)	18(2)	35(6)	-8(3)	22(4)	-12(3)
C12*	86(7)	10(1)	103(8)	7(7)	45(5)	29(7)
C12**	80(7)	81(7)	86(9)	-38(6)	36(5)	-3(5)
C12***	42(4)	61(6)	102(7)	3(4)	31(4)	-1(3)
C061	76(3)	71(3)	61(3)	5(2)	1(2)	-5(2)
C062	109(3)	81(3)	49(3)	10(2)	7(2)	-28(3)
C063	72(3)	58(3)	45(2)	6(2)	1(2)	-10(2)
C064	65(2)	75(3)	58(3)	4(2)	2(2)	0(2)
C065	97(3)	65(3)	68(3)	-5(2)	2(2)	3(2)
C066	96(4)	74(3)	70(3)	-5(2)	-7(2)	-28(3)
C067	63(3)	95(4)	88(3)	9(3)	-4(2)	-14(3)
C068	78(3)	69(3)	74(3)	12(2)	11(2)	5(2)

Tab.IX.2.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Wasserstoffatome von 7.

	x	y	Z	U(eq)
H11A	8548	1220	-789	196
H11B	8358	444	-641	196
H11C	9087	1047	-259	196
H12A	4807	1170	-752	170
H12B	5697	547	-968	170
H12C	6113	1331	-1060	170
H13A	7550	1960	103	157
H13B	5892	1998	-107	157
H13C	7160	2163	-430	157
H21A	8628	-120	1200	171
H21B	8614	-357	644	171
H21C	7204	-498	910	171
H22A	5715	448	1184	144
H22B	6309	1235	1182	144

H22C	7184	717	1503	144
H23A	8386	1538	813	361
H23B	9406	974	591	361
H23C	9291	1055	1154	361
H21D	6662	-403	917	370
H21E	6822	166	1367	370
H21F	8226	-196	1196	370
H22D	6198	1373	966	197
H22E	7817	1625	895	197
H22F	7496	1277	1368	197
H23D	9713	609	962	159
H23E	9229	1032	515	159
H23F	9285	204	447	159
H014	1906	2015	-65	74
H015	588	2929	278	90
H016	552	3086	1117	94
H017	1787	2338	1616	94
H018	3131	1419	1280	83
H31A	10420	9082	3728	161
H31B	10583	8262	3634	161
H31C	10939	8639	4161	161
H32A	9034	9016	4615	275
H32B	7364	8818	4442	275
H32C	8173	9449	4230	275
H33A	9583	7722	4384	191
H33B	9077	7412	3848	191
H33C	7897	7567	4213	191
H31D	10733	8292	4272	169
H31E	10776	8509	3740	169
H31F	10176	7749	3826	169
H32D	7828	9462	4178	130
H32E	9354	9574	3972	130
H32F	9300	9329	4496	130
H33D	8557	8231	4653	124
H33E	7829	7647	4257	124
H33F	7007	8343	4376	124
H41A	10237	9610	2712	156
H41B	10411	8969	3031	156
H41C	10006	9709	3266	156
H42A	8374	9231	2121	167
H42B	7024	8729	2199	167
H42C	8638	8470	2283	167
H43A	7441	10052	3202	153
H43B	6382	9787	2735	153
H43C	7897	10183	2686	153
H41D	9714	9255	2372	139
H41E	9517	8482	2523	139
H41F	10381	9070	2887	139
H42D	6039	9309	2492	116
H42E	6810	8670	2242	116
H42F	7301	9449	2162	116
H43D	8460	10240	2853	108
H43E	8878	9965	3364	108
H43F	7212	10027	3170	108
H51A	2720	6132	3211	310
H51B	3816	5835	3609	310
H51C	4278	5894	3084	310
H52A	2607	7382	3717	238
H52B	4058	7559	4070	238
H52C	3176	6835	4077	238

H53A	5792	7205	4078	176
H53B	6575	6773	3678	176
H53C	5590	6376	4010	176
H51D	3930	5756	3341	172
H51E	5330	6011	3105	172
H51F	3744	6152	2867	172
H52D	2568	6564	3808	161
H52E	2167	6914	3323	161
H52F	2779	7387	3799	161
H53D	5799	7066	4080	254
H53E	6074	6347	3786	254
H53F	4749	6398	4106	254
H61A	5051	6946	2034	105
H61B	5367	7748	1968	105
H61C	3953	7342	1691	105
H62A	3959	8666	2326	171
H62B	2550	8461	2575	171
H62C	2566	8298	2011	171
H63A	1812	7181	2013	274
H63B	1785	7158	2575	274
H63C	2674	6605	2283	274
H61D	3334	6947	1793	349
H61E	4121	6577	2226	349
H61F	5030	7098	1947	349
H62D	4902	8380	2136	286
H62E	3622	8655	2430	286
H62F	3256	8282	1902	286
H63D	1505	7523	2219	186
H63E	1938	7796	2767	186
H63F	2023	6989	2596	186
H024	3274	10062	3250	86
H025	1972	10936	3656	99
H026	1865	10953	4488	98
H027	2983	10088	4918	96
H028	4287	9224	4526	84
H034	9125	6001	3311	89
H035	10440	5034	3030	108
H036	10703	4839	2201	109
H037	9687	5585	1664	105
H038	8357	6551	1933	90
H71A	4953	-5222	2492	113
H71B	6303	-5667	2366	113
H71C	6258	-5306	2895	113
H72A	3191	-5632	2997	133
H72B	4405	-5760	3419	133
H72C	3263	-6376	3204	133
H73A	3330	-6949	2393	145
H73B	4550	-6734	2065	145
H73C	3286	-6219	2167	145
H81A	8862	-8036	2276	107
H81B	7165	-8147	2318	107
H81C	8304	-8156	2780	107
H82A	9820	-7192	3129	128
H82B	9598	-6423	2977	128
H82C	10330	-6980	2636	128
H83A	8860	-6904	1967	206
H83B	8000	-6286	2204	206
H83C	7126	-6937	1905	206
H81D	7943	-8206	2664	249
H81E	9304	-7786	2963	249

H81F	9281	-7950	2398	249
H82D	9742	-6473	2791	178
H82E	8389	-6113	2535	178
H82F	9380	-6591	2224	178
H83D	7709	-7428	1811	157
H83E	6465	-6942	1979	157
H83F	6394	-7751	2058	157
H91A	6309	-8941	4014	186
H91B	6254	-8644	4557	186
H91C	7644	-9036	4403	186
H92A	9309	-7786	3791	142
H92B	8256	-8413	3536	142
H92C	9403	-8542	3977	142
H93A	9157	-7968	4786	177
H93B	7781		-7527	4888
H93C	8966	-7233	4574	177
H10A	2777	-7708	3961	190
H10B	2806	-6939	3793	190
H10C	2203	-7081	4287	190
H10D	3538	-7406	4916	224
H10E	5267	-7432	4975	224
H10F	4309	-8013	4631	224
H10G	4707	-6005	4286	219
H10H	5603	-6249	4750	219
H10I	3884	-6192	4731	219
H044	7140	-4760	4232	117
H045	8657	-3786	4590	149
H046	11179	-3842	4638	161
H047	12280	-4844	4357	169
H048	10799	-5846	4002	123
H054	5470	-9237	2425	86
H055	4118	-10088	1887	91
H056	1556	-10053	1755	98
H057	329	-9184	2167	104
H058	1651	-8311	2712	90
H11D	5014	-6868	514	113
H11E	4863	-6531	1042	113
H11F	6265	-6950	935	113
H11G	7961	-5744	263	113
H11H	6855	-6364	30	113
H11I	8052	-6495	457	113
H11J	7871	-5954	1292	131
H11K	6597	-5442	1387	131
H11L	7850	-5217	1075	131
H12D	4742	-4429	1416	183
H12E	4669	-5248	1464	183
H12F	3404	-4779	1637	183
H12G	2197	-4113	1115	199
H12H	1974	-4252	547	199
H12I	3490	-3928	807	199
H12J	1731	-5498	1205	306
H12K	2623	-6002	876	306
H12L	1360	-5565	638	306
H12M	4091	-5293	1518	114
H12N	3128	-5899	1199	114
H12O	2361	-5282	1476	114
H12P	3063	-3950	729	100
H12Q	4143	-4050	1193	100
H12R	2428	-4112	1215	100
H12S	854	-5081	785	81

H12T	1541	-5661	450	81
H12U	1465	-4881	304	81
H064	5864	-2733	897	80
H065	7297	-1794	1325	93
H066	9866	-1840	1406	99
H067	11013	-2793	1058	100
H068	9582	-3757	631	87

Tab.IX.3.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **8**.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₉ H ₃₇ AlV
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P2/c
Z	8
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,189
a [pm]	2763,9(1)
b [pm]	994,37(7)
c [pm]	2023,77(9)
α [°]	90
β [°]	111,402(3)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	5178,5(5)
μ [10 ² m ⁻¹]	43,0
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,30 x 0,27 x 0,06
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,12 < 2Θ < 50
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-32 ≤ h ≤ 32 -11 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 24
symmetrieunabhängige Reflexe	3374
Messwerte	9106
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	634
R = Σ F ₀ - F _c / Σ F ₀ (F > 4σ(F))	0,0356
wR ² = {Σ w(F ₀ ² - F _c ²) ² / Σ w(F ₀ ²) ² } ^{1/2} (alle Daten)	0,0907
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,198
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,288

Tab.IX.3.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **8** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	z	U(eq)
V1	2023(1)	94(2)	4705(1)	37(1)
C11	1371(2)	1230(6)	4888(3)	44(2)

C12	1711(3)	732(8)	5543(3)	65(2)
C13	1717(3)	-627(8)	5543(3)	61(2)
C14	1387(2)	-1148(6)	4884(3)	43(1)
C15	1157(3)	40(3)	4452(4)	36(2)
C151	809(3)	37(3)	3758(3)	29(1)
C152	472(3)	45(3)	3111(4)	38(2)
Al1	317(1)	74(1)	2067(1)	33(1)
CT1	505(2)	-1585(6)	1679(3)	53(2)
CT11	296(7)	-137(2)	865(5)	80(4)
CT12	42(1)	-278(2)	205(1)	25(2)
CT13	1084(5)	-161(2)	183(1)	97(8)
CT1*	19(1)	-178(3)	888(8)	28(2)
CT1**	244(6)	-287(2)	1842(9)	81(5)
CT1***	1053(4)	-193(2)	1898(9)	67(5)
CT2	522(2)	1813(6)	1761(3)	56(2)
CT21	988(5)	173(2)	1549(7)	61(4)
CT22	713(4)	2854(9)	2420(5)	49(2)
CT23	84(4)	2522(9)	1192(5)	45(2)
CT2*	1083(4)	187(2)	1855(9)	89(6)
CT2**	357(9)	300(1)	206(1)	181(8)
CT2***	228(7)	186(2)	943(6)	19(1)
C16	2020(3)	151(6)	3654(3)	54(2)
C17	2182(3)	1347(7)	3951(4)	65(2)
C18	2545(3)	1667(7)	4632(4)	61(2)
C19	2835(2)	755(6)	5193(3)	51(1)
C110	2830(2)	-592(6)	5159(3)	50(2)
C111	2542(3)	-1437(6)	4577(4)	54(2)
C112	2175(3)	-1079(6)	3913(3)	53(2)
V2	2974(1)	5131(1)	2680(1)	35(1)
C21	3612(3)	3979(6)	3495(3)	49(2)
C22	3272(3)	4423(8)	3817(4)	64(2)
C23	3296(3)	5874(7)	3813(3)	59(2)
C24	3645(3)	6216(7)	3480(3)	51(2)
C25	3831(3)	5057(4)	3288(4)	37(2)
C251	4199(3)	4999(3)	2916(4)	42(2)
C252	4494(3)	4971(3)	2655(3)	33(2)
Al2	4685(1)	5038(1)	1743(1)	35(1)
CT3	4472(2)	6868(5)	1281(3)	38(1)
CT31	4905(2)	7464(4)	1092(3)	47(1)
CT32	4304(2)	7847(4)	1727(3)	64(2)
CT33	3999(2)	6683(7)	575(3)	77(2)
CT4	4502(2)	3351(6)	1154(3)	51(2)
CT41	3911(2)	3156(7)	816(4)	67(2)
CT42	4705(2)	3551(6)	535(3)	70(2)
CT43	4740(2)	2118(5)	1537(3)	74(2)
C26	2834(3)	3844(8)	1745(3)	68(2)
C27	2469(3)	3533(7)	2071(4)	64(2)
C28	2178(3)	4384(7)	2300(4)	61(2)
C29	2181(3)	5858(6)	2313(4)	53(2)
C210	2463(3)	6753(6)	2100(4)	57(2)
C211	2827(3)	6488(6)	1772(3)	54(2)
C212	3002(4)	5187(7)	1608(4)	66(2)
C101	1198(4)	5066(4)	4768(5)	58(2)
C102	1041(4)	5125(5)	4042(5)	65(2)
C103	1386(4)	5180(6)	3721(5)	71(2)
C104	1925(4)	5175(6)	4084(5)	69(2)
C105	2076(4)	5116(5)	4850(5)	60(2)
C106	1732(4)	5054(4)	5150(5)	64(3)
C107	794(4)	5016(5)	5098(5)	87(3)
C201	3810(4)	9876(4)	8582(5)	54(2)

C202	3291(4)	9895(4)	8466(5)	58(2)
C203	2919(4)	9855(5)	7756(6)	70(2)
C204	3086(4)	9807(5)	7228(4)	61(2)
C205	3584(4)	9776(5)	7294(4)	57(2)
C206	3963(4)	9821(5)	7994(5)	55(2)
C207	4189(4)	9910(5)	9337(4)	92(3)

Tab.IX.3.3 Ergänzungsliste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **8**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

Bindungslänge			
V1-C16	212,5(7)	C21-C22	139,6(9)
V1-C17	213,6(6)	C22-C23	144(1)
V1-C112	214,3(6)	C23-C24	140,7(9)
V1-C18	217,0(7)	C24-C25	137,4(8)
V1-C111	217,0(6)	C25-C251	147,2(9)
V1-C110	219,0(6)	C252-Al2''	215,0(8)
V1-C19	219,7(7)	Al2-CT4	201,3(5)
V1-C12	225,5(6)	Al2-CT3	203,2(5)
V1-C15	225,9(7)	Al2-C252''	215,0(8)
V1-C13	226,9(6)	CT3-CT32	151,0(6)
V1-C11	226,9(6)	CT3-CT31	150,4(6)
V1-C14	228,1(6)	CT3-CT33	155,6(7)
C11-C12	140,6(9)	CT4-CT43	147,1(7)
C11-C15	146,6(7)	CT4-CT41	153,5(6)
C12-C13	135(1)	CT4-CT42	156,3(6)
C13-C14	141,1(8)	C26-C27	142(1)
C14-C15	146,9(7)	C26-C212	147,3(9)
C16-C17	133,4(9)	C27-C28	136(1)
C16-C112	133,9(8)	C28-C29	146(1)
C17-C18	141(1)	C29-C210	135,3(9)
C18-C19	144,6(9)	C210-C211	141,6(9)
C19-C110	134(1)	C211-C212	146,2(8)
C110-C111	142,9(9)	C101-C102	137(1)
C111-C112	140,2(9)	C101-C106	139(2)
V2-C29	216,7(6)	C101-C107	149(1)
V2-C27	217,7(7)	C102-C103	133(1)
V2-C210	218,4(6)	C103-C104	140(1)
V2-C28	218,0(7)	C104-C105	145(1)
V2-C211	219,5(5)	C105-C106	130(1)
V2-C26	219,8(6)	C201-C202	136(1)
V2-C212	219,9(7)	C201-C206	140(1)
V2-C24	224,3(7)	C201-C207	150(1)
V2-C21	224,0(6)	C202-C203	143(1)
V2-C25	223,7(7)	C203-C204	131(1)
V2-C23	226,0(6)	C204-C205	133(1)
V2-C22	225,4(6)	C205-C206	142(1)
C21-C25	137,0(8)		
Bindungswinkel			
C16-V1-C17	36,5(2)	C17-V1-C110	92,1(3)
C16-V1-C112	36,6(2)	C112-V1-C110	72,3(2)
C17-V1-C112	68,7(3)	C18-V1-C110	69,6(3)
C16-V1-C18	70,9(3)	C111-V1-C110	38,2(2)
C17-V1-C18	38,3(3)	C16-V1-C19	94,1(3)
C112-V1-C18	91,4(2)	C17-V1-C19	72,8(3)
C16-V1-C111	70,2(2)	C112-V1-C19	93,0(2)
C17-V1-C111	90,4(2)	C18-V1-C19	38,7(2)
C112-V1-C111	37,9(2)	C111-V1-C19	69,7(3)
C18-V1-C111	90,7(3)	C110-V1-C19	35,6(3)
C16-V1-C110	93,4(3)	C16-V1-C12	151,9(3)

C17-V1-C12	127,4(3)	C11-C15-V1	71,5(3)
C112-V1-C12	161,4(3)	C14-C15-V1	72,0(4)
C18-V1-C12	107,1(3)	C17-C16-C112	129,1(7)
C111-V1-C12	137,4(3)	C17-C16-V1	72,2(4)
C110-V1-C12	112,5(3)	C112-C16-V1	72,5(4)
C19-V1-C12	100,7(3)	C16-C17-C18	129,9(6)
C16-V1-C15	99,1(3)	C16-C17-V1	71,3(4)
C17-V1-C15	109,2(3)	C18-C17-V1	72,1(4)
C112-V1-C15	107,4(2)	C17-C18-C19	128,1(6)
C18-V1-C15	132,7(2)	C17-C18-V1	69,6(4)
C111-V1-C15	130,4(2)	C19-C18-V1	71,7(4)
C110-V1-C15	157,2(2)	C110-C19-C18	126,4(5)
C19-V1-C15	158,9(2)	C110-C19-V1	71,9(3)
C12-V1-C15	60,9(3)	C18-C19-V1	69,6(4)
C16-V1-C13	152,9(3)	C19-C110-C111	128,5(5)
C17-V1-C13	161,4(3)	C19-C110-V1	72,5(3)
C112-V1-C13	127,9(2)	C111-C110-V1	70,1(4)
C18-V1-C13	135,8(3)	C112-C111-C110	129,1(6)
C111-V1-C13	108,0(3)	C112-C111-V1	70,0(4)
C110-V1-C13	100,9(3)	C110-C111-V1	71,6(3)
C19-V1-C13	110,8(2)	C16-C112-C111	128,6(6)
C12-V1-C13	34,8(3)	C16-C112-V1	71,0(4)
C15-V1-C13	60,6(2)	C111-C112-V1	72,1(3)
C16-V1-C11	115,9(3)	C29-V2-C27	71,9(3)
C17-V1-C11	102,0(2)	C29-V2-C210	36,2(2)
C112-V1-C11	141,0(2)	C27-V2-C210	94,5(3)
C18-V1-C11	103,9(2)	C29-V2-C28	39,4(3)
C111-V1-C11	165,3(2)	C27-V2-C28	36,4(3)
C110-V1-C11	146,6(2)	C210-V2-C28	71,9(3)
C19-V1-C11	121,3(2)	C29-V2-C211	69,6(3)
C12-V1-C11	36,2(2)	C27-V2-C211	95,2(3)
C15-V1-C11	37,7(2)	C210-V2-C211	37,7(3)
C13-V1-C11	60,1(3)	C28-V2-C211	93,4(3)
C16-V1-C14	116,9(2)	C29-V2-C26	93,4(3)
C17-V1-C14	143,2(3)	C27-V2-C26	38,0(3)
C112-V1-C14	101,3(2)	C210-V2-C26	95,2(3)
C18-V1-C14	166,1(2)	C28-V2-C26	70,1(3)
C111-V1-C14	102,7(2)	C211-V2-C26	73,6(3)
C110-V1-C14	119,4(2)	C29-V2-C212	92,8(3)
C19-V1-C14	144,1(2)	C27-V2-C212	72,9(3)
C12-V1-C14	60,4(3)	C210-V2-C212	72,5(3)
C15-V1-C14	37,7(2)	C28-V2-C212	93,1(3)
C13-V1-C14	36,1(2)	C211-V2-C212	38,9(2)
C11-V1-C14	62,6(3)	C26-V2-C212	39,2(2)
C12-C11-C15	105,5(6)	C29-V2-C24	123,6(2)
C12-C11-V1	71,4(4)	C27-V2-C24	161,9(3)
C15-C11-V1	70,7(3)	C210-V2-C24	103,6(3)
C13-C12-C11	110,9(5)	C28-V2-C24	151,8(3)
C13-C12-V1	73,2(3)	C211-V2-C24	99,2(2)
C11-C12-V1	72,4(3)	C26-V2-C24	137,8(3)
C12-C13-C14	111,3(5)	C212-V2-C24	112,5(3)
C12-C13-V1	72,1(3)	C29-V2-C21	148,1(3)
C14-C13-V1	72,4(3)	C27-V2-C21	102,3(3)
C13-C14-C15	104,9(6)	C210-V2-C21	162,7(3)
C13-C14-V1	71,4(3)	C28-V2-C21	120,5(2)
C15-C14-V1	70,3(3)	C211-V2-C21	141,9(2)
C151-C15-C11	126,2(4)	C26-V2-C21	100,4(3)
C151-C15-C14	126,4(4)	C212-V2-C21	116,0(3)
C11-C15-C14	107,4(7)	C24-V2-C21	59,6(3)
C151-C15-V1	121,1(5)	C29-V2-C25	159,4(2)

C27-V2-C25	128,3(2)	CT3-Al2-C252''	110,9(2)
C210-V2-C25	131,9(2)	C252-Al2-C252''	93,0(3)
C28-V2-C25	155,9(2)	CT4-Al2-Al2''	123,0(2)
C211-V2-C25	108,5(2)	CT3-Al2-Al2''	116,3(2)
C26-V2-C25	105,9(2)	C252-Al2-Al2''	47,3(2)
C212-V2-C25	97,6(3)	C252''-Al2-Al2''	45,8(2)
C24-V2-C25	35,7(2)	CT32-CT3-CT31	110,1(4)
C21-V2-C25	35,6(2)	CT32-CT3-CT33	106,7(5)
C29-V2-C23	102,3(2)	CT31-CT3-CT33	107,0(4)
C27-V2-C23	138,3(3)	CT32-CT3-Al2	113,7(3)
C210-V2-C23	104,0(3)	CT31-CT3-Al2	110,2(3)
C28-V2-C23	116,2(3)	CT33-CT3-Al2	108,8(4)
C211-V2-C23	122,2(3)	CT43-CT4-CT41	109,2(5)
C26-V2-C23	160,8(3)	CT43-CT4-CT42	107,9(5)
C212-V2-C23	148,3(3)	CT41-CT4-CT42	107,2(5)
C24-V2-C23	36,4(2)	CT43-CT4-Al2	114,5(4)
C21-V2-C23	60,5(2)	CT41-CT4-Al2	111,4(4)
C25-V2-C23	60,5(2)	CT42-CT4-Al2	106,4(3)
C29-V2-C22	113,6(3)	C27-C26-C212	127,6(7)
C27-V2-C22	105,7(3)	C27-C26-V2	70,2(4)
C210-V2-C22	134,7(3)	C212-C26-V2	70,5(3)
C28-V2-C22	101,5(3)	C28-C27-C26	128,9(7)
C211-V2-C22	159,0(3)	C28-C27-V2	71,9(4)
C26-V2-C22	125,5(3)	C26-C27-V2	71,8(4)
C212-V2-C22	152,1(3)	C27-C28-C29	128,9(5)
C24-V2-C22	61,1(3)	C27-C28-V2	71,7(4)
C21-V2-C22	36,2(2)	C29-C28-V2	69,8(3)
C25-V2-C22	60,6(2)	C210-C29-C28	130,7(5)
C23-V2-C22	37,3(3)	C210-C29-V2	72,5(4)
C25-C21-C22	110,1(5)	C28-C29-V2	70,7(3)
C25-C21-V2	72,1(4)	C29-C210-C211	128,1(6)
C22-C21-V2	72,5(4)	C29-C210-V2	71,2(4)
C21-C22-C23	105,9(5)	C211-C210-V2	71,5(3)
C21-C22-V2	71,3(4)	C210-C211-C212	128,4(5)
C23-C22-V2	71,6(3)	C210-C211-V2	70,7(3)
C24-C23-C22	106,5(5)	C212-C211-V2	70,7(3)
C24-C23-V2	71,1(4)	C211-C212-C26	127,3(7)
C22-C23-V2	71,1(3)	C211-C212-V2	70,4(3)
C25-C24-C23	109,0(6)	C26-C212-V2	70,4(3)
C25-C24-V2	71,9(4)	C102-C101-C106	116,9(9)
C23-C24-V2	72,5(4)	C102-C101-C107	118(1)
C21-C25-C24	108,5(6)	C106-C101-C107	124,3(8)
C21-C25-C251	126,3(4)	C103-C102-C101	121(1)
C24-C25-C251	125,2(4)	C102-C103-C104	123,8(9)
C21-C25-V2	72,3(4)	C103-C104-C105	113,4(9)
C24-C25-V2	72,4(4)	C106-C105-C104	121(1)
C251-C25-V2	120,7(5)	C105-C106-C101	123,1(9)
C252-C251-C25	177,4(7)	C202-C201-C206	118,6(8)
C251-C252-Al2	150,7(6)	C202-C201-C207	118,1(9)
C251-C252-Al2''	122,0(6)	C206-C201-C207	123,3(9)
Al2-C252-Al2''	86,9(3)	C201-C202-C203	119,8(8)
CT4-Al2-CT3	120,4(3)	C204-C203-C202	118(1)
CT4-Al2-C252	113,9(2)	C203-C204-C205	125(1)
CT3-Al2-C252	108,0(2)	C204-C205-C206	117,3(7)
CT4-Al2-C252''	107,2(2)	C205-C206-C201	120,4(9)

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atom werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt: -x,y,-z+1/2; -x+1,y,-z+1/2

Tab.IX.3.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **8** (außer Wasserstoff) CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
V1	29(1)	50(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C11	26(3)	52(3)	55(3)	-29(2)	14(3)	-7(2)
C12	39(4)	128(5)	28(3)	-17(3)	14(3)	1(3)
C13	35(4)	128(6)	20(3)	18(3)	10(3)	-4(4)
C14	32(3)	54(3)	44(3)	20(2)	15(3)	4(2)
C15	23(3)	46(3)	43(4)	-3(2)	18(3)	-1(2)
C151	36(4)	26(2)	30(3)	0(1)	16(3)	-1(1)
C152	38(4)	33(3)	38(3)	3(1)	9(3)	1(2)
Al1	28(1)	40(1)	32(1)	-2(1)	11(1)	0(1)
CT1	44(4)	62(3)	50(3)	-9(2)	15(3)	4(3)
CT11	8(1)	112(9)	38(6)	-24(6)	16(6)	26(7)
CT12	39(4)	32(7)	53(4)	-3(1)	40(3)	-1(1)
CT13	9(1)	38(8)	19(2)	0(8)	9(1)	19(6)
CT1A	17(2)	34(3)	20(2)	-22(2)	-10(2)	18(2)
CT1B	57(8)	56(8)	11(1)	-33(7)	15(9)	-5(6)
CT1C	7(1)	5(1)	6(1)	-19(6)	14(8)	2(6)
CT2	45(4)	70(3)	53(3)	18(2)	16(3)	0(3)
CT21	54(7)	68(8)	63(9)	19(6)	24(6)	10(6)
CT22	42(6)	44(5)	58(6)	0(4)	17(5)	-11(4)
CT23	54(6)	49(4)	34(5)	11(4)	19(4)	1(4)
CT2A	61(7)	88(9)	11(2)	2(1)	23(8)	-30(7)
CT2B	24(2)	41(6)	36(2)	3(1)	21(2)	5(10)
CT2C	12(2)	30(2)	91(8)	10(1)	-29(9)	-13(2)
C16	21(3)	104(5)	30(3)	-1(2)	1(2)	-8(2)
C17	44(4)	86(4)	66(4)	33(3)	23(4)	16(3)
C18	54(4)	60(3)	79(5)	6(3)	38(4)	-13(3)
C19	31(3)	75(3)	40(3)	3(3)	6(2)	-5(3)
C110	28(3)	67(3)	48(3)	-12(3)	8(2)	6(3)
C111	60(4)	50(3)	65(4)	-1(3)	38(3)	10(3)
C112	49(4)	57(3)	54(3)	-19(3)	20(3)	-17(3)
V2	26(1)	45(1)	33(1)	3(1)	12(1)	3(1)
C21	39(4)	60(3)	46(3)	17(2)	13(3)	14(3)
C22	32(4)	108(5)	55(4)	27(4)	18(3)	-1(4)
C23	34(4)	95(4)	45(3)	-19(3)	11(3)	15(3)
C24	39(4)	74(3)	40(3)	-7(3)	17(3)	-5(3)
C25	31(4)	54(4)	33(3)	4(2)	21(3)	1(2)
C251	17(3)	74(4)	32(3)	-1(2)	5(3)	0(2)
C252	21(3)	49(3)	27(3)	2(1)	7(3)	0(1)
Al2	31(1)	46(1)	29(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
CT3	36(3)	45(2)	33(2)	7(2)	12(2)	6(2)
CT31	44(3)	51(2)	48(3)	9(2)	19(2)	0(2)
CT32	79(4)	57(2)	82(4)	13(2)	59(3)	25(2)
CT33	45(4)	99(5)	59(4)	28(3)	-16(3)	-1(3)
CT4	43(4)	59(3)	53(3)	-26(2)	20(3)	-11(2)
CT41	41(4)	80(4)	80(5)	-35(3)	23(3)	-25(3)
CT42	69(4)	97(4)	59(3)	-36(3)	42(3)	-29(3)
CT43	67(4)	55(3)	101(4)	-18(3)	31(4)	-2(3)
C26	56(5)	104(5)	39(3)	-28(3)	11(3)	-11(3)
C27	47(4)	64(4)	74(4)	-5(3)	13(4)	-10(3)
C28	32(4)	96(5)	50(3)	15(3)	9(3)	-16(3)
C29	37(3)	64(3)	51(3)	2(3)	9(3)	18(3)
C210	46(4)	48(3)	67(4)	7(2)	10(3)	12(2)
C211	57(4)	58(3)	40(3)	26(2)	6(3)	-1(2)
C212	71(5)	99(5)	27(3)	8(3)	17(3)	-14(3)
C101	89(7)	38(3)	52(5)	-1(2)	32(5)	-1(2)
C102	51(5)	60(3)	71(6)	0(3)	8(4)	-1(3)
C103	65(6)	84(4)	49(4)	-3(3)	5(4)	7(3)

C104	65(6)	86(4)	54(4)	3(3)	21(4)	-5(3)
C105	51(5)	67(4)	55(5)	0(3)	10(4)	1(2)
C106	67(7)	52(4)	53(5)	5(2)	-1(4)	-3(2)
C107	86(7)	98(6)	72(5)	-7(3)	25(4)	-11(3)
C201	48(5)	42(3)	63(5)	5(2)	11(4)	-4(2)
C202	77(7)	56(3)	52(4)	2(2)	38(4)	-1(2)
C203	60(6)	65(4)	91(7)	-7(3)	36(6)	-5(3)
C204	55(5)	69(3)	53(4)	14(3)	13(3)	0(3)
C205	71(5)	61(3)	41(3)	-11(2)	23(3)	-16(3)
C206	55(5)	49(3)	71(5)	4(2)	34(4)	-1(2)
C207	114(8)	83(5)	47(4)	7(2)	-10(4)	-19(3)

Tab.IX.3.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **8**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	Z	U(eq)
H11	1296	2146	4756	53
H12	1910	1277	5933	78
H13	1918	-1163	5936	73
H14	1327	-2066	4749	52
HT1A	391	-2129	643	96
HT1B	441	-568	755	96
HT1C	-76	-1298	692	96
HT1D	136	-2638	2198	301
HT1E	733	-2940	2468	301
HT1F	361	-3548	1747	301
HT1G	1170	-2416	1637	117
HT1H	1269	-1606	2339	117
HT1I	1180	-840	1627	117
HT1J	423	-2092	658	339
HT1K	44	-937	683	339
HT1L	-74	-2428	826	339
HT1M	301	-3618	1579	97
HT1N	-123	-2720	1708	97
HT1O	393	-3066	2341	97
HT1P	1180	-2212	2384	81
HT1Q	1244	-1151	1849	81
HT1R	1095	-2639	1604	81
HT2A	1100	2623	1490	73
HT2B	899	1248	1110	73
HT2C	1265	1272	1912	73
HT2D	799	3700	2263	58
HT2E	1013	2496	2789	58
HT2F	439	2982	2600	58
HT2G	-201	2642	1349	53
HT2H	-27	1992	766	53
HT2I	202	3384	1098	53
HT2J	1161	2738	1712	107
HT2K	1156	1188	1570	107
HT2L	1292	1721	2345	107
HT2M	582	3120	2549	218
HT2N	6	2887	2037	218
HT2O	376	3793	1797	218
HT2P	-103	2291	839	232
HT2Q	175	963	757	232
HT2R	429	2361	728	232
H16	1757	176	3193	65
H17	2030	2100	3660	77
H18	2606	2598	4733	73
H19	3050	1149	5629	61
H110	3047	-1043	5575	59

H111	2608	-2374	4651	65
H112	2015	-1807	3607	64
H21	3681	3063	3430	59
H22	3067	3882	4000	77
H23	3112	6479	4000	71
H24	3738	7104	3400	61
H31A	4785	8302	828	71
H32B	5008	6826	798	71
H33C	5203	7652	1527	71
H32A	4585	7951	2190	96
H32B	3993	7504	1792	96
H32C	4228	8720	1487	96
H33A	3893	7560	347	116
H33B	3709	6280	675	116
H33C	4097	6091	257	116
H41A	3833	2397	485	100
H41B	3750	3974	560	100
H41C	3772	2972	1189	100
H42A	5085	3609	729	105
H42B	4561	4383	280	105
H42C	4597	2787	207	105
H43A	4604	1942	1913	111
H43B	5118	2233	1748	111
H43C	4657	1359	1206	111
H26	2986	3100	1600	81
H27	2423	2603	2137	77
H28	1941	3965	2476	73
H29	1945	6250	2501	63
H210	2410	7674	2180	68
H211	2976	7257	1642	65
H212	3253	5210	1389	79
H102	680	5126	3762	78
H103	1258	5226	3217	85
H104	2168	5207	3852	82
H105	2435	5123	5140	72
H106	1851	4997	5653	77
H10A	573	5815	4957	130
H10B	964	4995	5616	130
H10C	582	4207	4936	130
H202	3178	9935	8856	69
H203	2557	9864	7669	84
H204	2832	9793	6760	73
H205	3682	9725	6891	68
H206	4322	9813	8064	66
H20D	4113	10685	9582	139
H20E	4544	9986	9341	139
H20F	4157	9080	9580	139

Tab.IX.4.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **9**.

Kristalldaten	
Formel	C ₁₈ H ₂₇ Al ₃ Br ₆
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe ^[74]	Pbca
Z	8
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,818
a [pm]	1230,50(6)

b [pm]	1736,60(6)
c [pm]	2748,5(1)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [10^{-30} m ³]	5873,2(4)
μ [10^2 m ⁻¹]	82,97
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,16 x 0,1
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,32 < 2 Θ < 51,94
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-15 $\leq h \leq 15$ -21 $\leq k \leq 19$ -31 $\leq l \leq 33$
symmetrieunabhängige Reflexe	43901
Messwerte	5723
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	253
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0314
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,0853
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,518
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,503

Tab.IX.4.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **9** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Br1	583(1)	970(1)	5208(1)	60(1)
Br2	-1034(1)	1777(1)	6259(1)	62(1)
Br3	3807(1)	695(1)	5622(1)	66(1)
Br4	3742(1)	-172(1)	6871(1)	67(1)
Br5	-39(1)	-2223(1)	6087(1)	70(1)
Br6	754(1)	-953(1)	7145(1)	67(1)
Al1	162(1)	860(1)	6004(1)	39(1)
Al2	2745(1)	164(1)	6209(1)	43(1)
Al3	529(1)	-1038(1)	6330(1)	41(1)
C1	-504(3)	-159(3)	6146(2)	40(1)
C11	-1408(4)	-417(3)	6217(2)	41(1)
C12	-2510(4)	-708(4)	6313(2)	55(1)
C13	-2471(5)	-1264(4)	6752(2)	71(2)
C14	-2940(6)	-1135(5)	5867(3)	92(3)
C15	-3192(5)	1(5)	6431(4)	102(3)
C2	1905(4)	-780(3)	5978(2)	42(1)
C21	2404(3)	-1103(3)	5653(2)	39(1)
C22	2993(4)	-1511(3)	5272(2)	51(1)
C23	2989(5)	-1041(4)	4802(2)	70(2)
C24	2379(6)	-2272(4)	5197(3)	79(2)
C25	4167(4)	-1659(4)	5440(2)	74(2)
C3	1557(3)	893(3)	6396(2)	40(1)
C31	1576(3)	1352(3)	6733(2)	41(1)

C32	1625(5)	1891(3)	7139(2)	58(1)
C33	1378(8)	2699(4)	6970(3)	105(3)
C34	2774(6)	1855(5)	7339(3)	97(3)
C35	794(8)	1644(6)	7517(3)	119(3)

Tab.4.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **9** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br1	75(1)	61(1)	44(1)	3(1)	1(1)	-17(1)
Br2	55(1)	48(1)	82(1)	-12(1)	-7(1)	15(1)
Br3	60(1)	56(1)	83(1)	2(1)	20(1)	-13(1)
Br4	51(1)	73(1)	78(1)	7(1)	-18(1)	6(1)
Br5	81(1)	36(1)	93(1)	-7(1)	19(1)	-13(1)
Br6	65(1)	93(1)	43(1)	10(1)	0(1)	3(1)
Al1	40(1)	32(1)	44(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)
Al2	37(1)	38(1)	56(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Al3	45(1)	34(1)	45(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C1	39(2)	38(3)	42(2)	1(2)	2(2)	-3(2)
C11	47(2)	38(3)	38(2)	5(2)	-4(2)	-1(2)
C12	41(2)	72(4)	51(3)	10(3)	-1(2)	-14(2)
C13	71(4)	81(5)	61(4)	25(3)	10(3)	-14(3)
C14	77(4)	128(7)	73(4)	13(4)	-21(3)	-52(4)
C15	59(4)	101(6)	145(8)	29(6)	32(4)	12(4)
C2	45(2)	31(2)	50(3)	6(2)	3(2)	-2(2)
C21	33(2)	38(2)	47(3)	3(2)	1(2)	-1(2)
C22	46(2)	52(3)	54(3)	-8(3)	6(2)	9(2)
C23	79(4)	85(5)	46(3)	-4(3)	3(3)	-1(3)
C24	94(5)	54(4)	89(5)	-31(4)	21(4)	-1(3)
C25	53(3)	91(5)	78(4)	-8(4)	5(3)	29(3)
C3	42(2)	37(3)	41(3)	-4(2)	-4(2)	-3(2)
C31	36(2)	41(3)	45(3)	2(2)	-6(2)	2(2)
C32	67(3)	55(3)	51(3)	-16(3)	-7(2)	-1(3)
C33	150(7)	52(4)	112(6)	-41(4)	-53(6)	18(4)
C34	89(5)	101(6)	101(6)	-43(5)	-43(4)	14(4)
C35	133(7)	163(10)	61(5)	-40(5)	33(5)	-14(7)

Tab.4.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **9**.

	x	y	z	U(eq)
H13A	-2035	-1704	6671	85
H13B	-3194	-1429	6831	85
H13C	-2159	-1005	7027	85
H14A	-2942	-794	5592	111
H14B	-3667	-1310	5929	111
H14C	-2482	-1569	5800	111
H15A	-2890	260	6708	122
H15B	-3924	-154	6502	122
H15C	-3192	343	6157	122
H23A	2254	-911	4718	84
H23B	3308	-1339	4545	84
H23C	3402	-578	4849	84
H24A	2350	-2549	5499	95
H24B	2750	-2578	4958	95
H24C	1654	-2166	5087	95
H25A	4513	-1177	5512	89
H25B	4561	-1917	5187	89
H25C	4159	-1975	5727	89
H33A	1919	2859	6739	126
H33B	1383	3042	7244	126

H33C	675	2710	6818	126
H34A	2933	1338	7441	116
H34B	2837	2197	7613	116
H34C	3279	2007	7091	116
H35A	76	1692	7383	143
H35B	856	1966	7799	143
H35C	923	1118	7607	143

Tab.IX.5.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **10**.

Kristalldaten	
Formel	C30H48AlLiSi4
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	P $\bar{1}$
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	0,942
a [pm]	956,9(2)
b [pm]	1033,6(2)
c [pm]	2091,9(4)
α [°]	79,12(3)
β [°]	80,87(3)
γ [°]	75,84(3)
V [10 ⁻³⁰ m ³]	30213(7)
μ [10 ² m ⁻¹]	11,7
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,4 x 0,2 x 0,08
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4 < 2 Θ < 52,52
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -25 ≤ l ≤ 25
symmetrieunabhängige Reflexe	18985
Messwerte	7846
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	349
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F>4 σ (F))	0,1256
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1822
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,566
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,893

Tab.IX.5.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **10** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al	969(1)	5230(1)	2724(1)	41(1)
C1	586(4)	7155(4)	2845(2)	45(1)

Si11	280(1)	7323(1)	3734(1)	50(1)
C111	1344(6)	5855(5)	4258(2)	63(1)
C112	-1676(6)	7500(6)	4073(2)	68(1)
C113	892(6)	8814(6)	3877(3)	68(1)
Si12	-716(1)	8340(1)	2314(1)	53(1)
C121	53(6)	8483(6)	1424(2)	75(2)
C122	-2477(5)	7787(6)	2396(3)	69(1)
C123	-1164(5)	10126(5)	2483(3)	68(1)
C2	2992(4)	4145(4)	2821(2)	41(1)
Si21	4306(1)	4531(1)	2100(1)	46(1)
C211	6209(4)	4200(5)	2336(2)	53(1)
C212	4413(5)	3508(6)	1442(2)	67(1)
C213	3945(5)	6337(6)	1707(3)	71(2)
Si22	3078(1)	2314(1)	3120(1)	48(1)
C221	2241(5)	2019(5)	3992(2)	57(1)
C222	2113(6)	1600(6)	2599(2)	67(1)
C223	4960(6)	1252(5)	3116(3)	71(1)
C3	359(4)	4937(5)	1894(2)	48(1)
C4	-141(4)	4654(5)	1456(2)	50(1)
C41	-781(5)	4326(6)	944(2)	55(1)
C42	-1736(6)	5329(7)	588(2)	71(2)
C43	-2397(7)	5000(10)	113(3)	95(2)
C44	-2126(9)	3726(12)	-5(3)	107(3)
C45	-1180(9)	2723(9)	331(3)	104(2)
C46	-513(7)	3014(7)	819(3)	79(2)
C5	-553(4)	4403(5)	3316(2)	46(1)
C6	-1506(4)	3897(5)	3648(2)	45(1)
C61	-2555(4)	3241(4)	4080(2)	42(1)
C62	-3935(4)	3964(5)	4276(2)	50(1)
C63	-4909(5)	3315(6)	4697(2)	61(1)
C64	-4521(5)	1959(6)	4924(2)	63(1)
C65	-3161(6)	1231(6)	4721(3)	67(1)
C66	-2183(5)	1865(5)	4303(2)	56(1)
Li	-1433(9)	4106(12)	2479(4)	74(3)
CH1	3964(11)	383(10)	600(5)	168(3)
CH2	3240(11)	216(10)	86(5)	170(3)
CH3	4253(11)	38(10)	-548(5)	176(3)

Tab.IX.5.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **10** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	31(1)	59(1)	35(1)	-7(1)	-2(1)	-15(1)
C1	35(2)	56(3)	44(2)	-6(2)	-2(2)	-12(2)
Si11	49(1)	60(1)	43(1)	-11(1)	-3(1)	-14(1)
C111	82(3)	70(3)	43(2)	-10(2)	-14(2)	-18(3)
C112	64(3)	87(4)	54(3)	-22(3)	10(2)	-20(3)
C113	75(3)	70(3)	64(3)	-14(3)	-14(3)	-18(3)
Si12	40(1)	63(1)	52(1)	-5(1)	-8(1)	-8(1)
C121	72(3)	87(4)	53(3)	5(3)	-12(2)	-4(3)
C122	48(3)	83(4)	76(3)	-13(3)	-14(2)	-11(2)
C123	49(3)	71(3)	80(3)	-5(3)	-14(2)	-8(2)
C2	34(2)	54(2)	37(2)	-8(2)	-6(2)	-15(2)
Si21	32(1)	68(1)	39(1)	-6(1)	-2(1)	-16(1)
C211	35(2)	76(3)	49(2)	-13(2)	1(2)	-18(2)
C212	50(3)	111(4)	47(2)	-24(3)	1(2)	-24(3)
C213	51(3)	85(4)	63(3)	11(3)	9(2)	-15(3)
Si22	45(1)	54(1)	47(1)	-7(1)	-8(1)	-15(1)
C221	58(3)	60(3)	53(2)	5(2)	-11(2)	-23(2)
C222	82(4)	69(3)	62(3)	-7(3)	-14(3)	-36(3)
C223	66(3)	58(3)	83(4)	-10(3)	-13(3)	-2(2)

C3	37(2)	66(3)	40(2)	-7(2)	-3(2)	-13(2)
C4	40(2)	74(3)	38(2)	-11(2)	-1(2)	-15(2)
C41	47(2)	90(4)	33(2)	-11(2)	0(2)	-27(2)
C42	63(3)	109(4)	44(2)	-5(3)	-14(2)	-26(3)
C43	77(4)	169(8)	48(3)	-7(4)	-18(3)	-46(4)
C44	104(5)	197(9)	50(3)	-36(5)	-2(3)	-82(6)
C45	122(6)	137(7)	79(4)	-49(5)	3(4)	-64(5)
C46	87(4)	95(4)	64(3)	-25(3)	-7(3)	-30(3)
C5	35(2)	64(3)	43(2)	-13(2)	-5(2)	-15(2)
C6	37(2)	60(3)	40(2)	-10(2)	-3(2)	-14(2)
C61	35(2)	57(3)	36(2)	-7(2)	-2(2)	-16(2)
C62	41(2)	53(3)	54(2)	-7(2)	1(2)	-12(2)
C63	42(2)	85(4)	57(3)	-20(3)	12(2)	-22(2)
C64	59(3)	87(4)	50(2)	2(3)	-1(2)	-40(3)
C65	69(3)	61(3)	68(3)	14(3)	-18(3)	-24(3)
C66	43(2)	60(3)	60(3)	-4(2)	-5(2)	-10(2)
Li	53(5)	135(8)	48(4)	-16(5)	-2(3)	-47(5)

Tab.IX.5.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **10**.

	X	Y	z	U(eq)
H1	1494	7411	2690	54
H11A	1062	5043	4225	76
H11B	1154	6004	4707	76
H11C	2361	5768	4113	76
H11D	-2241	8307	3848	82
H11E	-1784	7553	4532	82
H11F	-2007	6731	4013	82
H11G	1921	8689	3756	82
H11H	667	8904	4333	82
H11I	404	9615	3617	82
H12A	938	8794	1366	89
H12B	-635	9113	1164	89
H12C	247	7614	1287	89
H12D	-2327	7001	2190	82
H12E	-3184	8503	2188	82
H12F	-2818	7576	2852	82
H12G	-1587	10147	2930	82
H12H	-1841	10679	2196	82
H12I	-294	10464	2411	82
H2	3283	4465	3171	49
H21A	6215	4744	2659	63
H21B	6860	4426	1955	63
H21C	6515	3263	2512	63
H21D	4808	2575	1598	81
H21E	5028	3819	1065	81
H21F	3459	3604	1325	81
H21G	2987	6595	1575	85
H21H	4645	6453	1330	85
H21I	4018	6893	2014	85
H22A	2790	2291	4269	68
H22B	2245	1077	4122	68
H22C	1261	2538	4031	68
H22D	1084	1908	2697	81
H22E	2366	631	2689	81
H22F	2398	1896	2144	81
H22G	5427	1283	2674	85
H22H	4923	336	3301	85
H22I	5499	1592	3372	85
H42	-1939	6244	669	85

H43	-3056	5694	-133	114
H44	-2605	3519	-330	128
H45	-973	1820	232	125
H46	129	2305	1067	95
H62	-4213	4914	4119	60
H63	-5862	3817	4831	73
H64	-5193	1517	5223	76
H65	-2896	278	4872	80
H66	-1239	1351	4165	67

Tab.IX.6.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **11**.

Kristalldaten	
Formel	C ₃₄ H ₅₈ AlLiOSi ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P2 ₁ /n
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,054
a [pm]	1132,84(5)
b [pm]	2186,52(8)
c [pm]	1617,29(8)
α [°]	90
β [°]	98,330(4)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	3963,7(3)
μ [10 ² m ⁻¹]	19,5
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,27 x 0,12 x 0,08
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,16 < 2Θ < 52,5
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-14 ≤ h ≤ 14 -27 ≤ k ≤ 27 -20 ≤ l ≤ 20
symmetrieunabhängige Reflexe	57227
Messwerte	7945
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	384
R = $\sum F_o - F_c / \sum F_o $ (F > 4σ(F))	0,0347
wR ² = $\{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1048
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,362
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,251

Tab.IX.6.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Atome von **11** (außer Wasserstoff). CE = C-Atome von Diethylether.

	x	y	Z	U(eq)
Al	2427(1)	1614(1)	2226(1)	36(1)
C1	3488(1)	2346(1)	2287(1)	38(1)
C2	732(1)	1770(1)	1744(1)	40(1)
Si1	4714(1)	2353(1)	3194(1)	46(1)
C11	4115(2)	2452(1)	4203(1)	57(1)
C12	5586(2)	1622(1)	3278(1)	66(1)
C13	5801(2)	2998(1)	3153(1)	62(1)
Si2	3956(1)	2538(1)	1258(1)	44(1)
C21	2825(2)	2315(1)	344(1)	60(1)
C22	4146(2)	3382(1)	1124(1)	66(1)
C23	5376(2)	2148(1)	1101(1)	61(1)
Si3	-45(1)	1118(1)	1159(1)	47(1)
C31	80(2)	405(1)	1814(1)	62(1)
C32	608(2)	942(1)	189(1)	63(1)
C33	-1678(2)	1248(1)	805(2)	75(1)
Si4	-131(1)	2149(1)	2503(1)	48(1)
C41	800(2)	2585(1)	3354(1)	59(1)
C42	-1193(2)	2723(1)	1942(2)	74(1)
C43	-979(2)	1596(1)	3080(2)	71(1)
C3	2375(1)	1189(1)	3320(1)	44(1)
C4	2228(2)	913(1)	3947(1)	44(1)
C51	2040(2)	632(1)	4727(1)	47(1)
C52	2153(2)	980(1)	5448(1)	56(1)
C53	1985(2)	716(1)	6204(1)	69(1)
C54	1723(2)	107(1)	6237(1)	78(1)
C55	1594(3)	-241(1)	5518(2)	87(1)
C56	1746(2)	20(1)	4766(1)	69(1)
C6	3256(1)	935(1)	1708(1)	43(1)
C7	3921(2)	539(1)	1531(1)	45(1)
C81	4712(2)	68(1)	1311(1)	44(1)
C82	4303(2)	-381(1)	739(1)	59(1)
C83	5070(3)	-842(1)	561(1)	78(1)
C84	6229(3)	-854(1)	938(2)	85(1)
C85	6637(2)	-407(1)	1498(2)	78(1)
C86	5898(2)	54(1)	1688(1)	61(1)
Li	3088(3)	358(1)	2811(2)	63(1)
O	3631(1)	-425(1)	3165(1)	61(1)
CE1	3433(2)	-962(1)	2654(1)	63(1)
CE2	2281(2)	-885(1)	2072(2)	74(1)
CE3	4704(2)	-470(1)	3773(2)	79(1)
CE4	4559(3)	-888(1)	4490(2)	96(1)

Tab.IX.6.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **11**. CE = C-Atome von Diethylether.

Bindungslänge			
Al-C2	199,3(2)	Si1-C13	188,0(2)
Al-C1	199,4(2)	Si2-C23	187,0(2)
Al-C6	200,3(2)	Si2-C21	187,5(2)
Al-C3	200,7(2)	Si2-C22	187,5(2)
Al-Li	296,6(3)	Si3-C32	187,0(2)
C1-Si1	186,8(2)	Si3-C31	187,7(2)
C1-Si2	186,6(2)	Si3-C33	187,8(2)
C2-Si3	186,0(2)	Si4-C41	187,1(2)
C2-Si4	187,0(2)	Si4-C42	187,9(2)
Si1-C11	186,8(2)	Si4-C43	187,3(2)
Si1-C12	187,3(2)	C3-C4	121,3(2)

C3-Li	219,7(3)	C7-Li	242,8(4)
C4-C51	144,6(2)	C81-C82	138,2(2)
C4-Li	251,3(4)	C81-C86	139,3(2)
C51-C56	138,2(3)	C82-C83	138,7(3)
C51-C52	138,2(2)	C83-C84	136,5(4)
C52-C53	139,0(3)	C84-C85	136,7(4)
C53-C54	136,7(3)	C85-C86	137,2(3)
C54-C55	137,9(3)	Li-O	188,0(3)
C55-C56	137,8(3)	O-CE1	143,4(2)
C6-C7	120,9(2)	O-CE3	145,2(3)
C6-Li	221,6(4)	CE1-CE2	150,3(3)
C7-C81	144,4(2)	CE3-CE4	150,3(4)
Bindungswinkel			
C2-Al-C1	114,94(6)	C3-C4-Li	60,9(1)
C2-Al-C6	116,54(7)	C51-C4-Li	123,7(1)
C1-Al-C6	107,40(7)	C56-C51-C52	119,2(2)
C2-Al-C3	105,90(7)	C56-C51-C4	121,0(2)
C1-Al-C3	114,93(6)	C52-C51-C4	119,7(2)
C6-Al-C3	95,80(7)	C53-C52-C51	120,3(2)
C2-Al-Li	117,87(9)	C54-C53-C52	119,8(2)
C1-Al-Li	127,17(9)	C55-C54-C53	120,1(2)
C6-Al-Li	48,34(8)	C54-C55-C56	120,3(2)
C3-Al-Li	47,80(8)	C51-C56-C55	120,2(2)
Si1-C1-Si2	115,05(8)	C7-C6-Al	167,3(1)
Si1-C1-Al	114,82(8)	C7-C6-Li	84,8(1)
Si2-C1-Al	112,50(7)	Al-C6-Li	89,1(1)
Si3-C2-Si4	114,76(8)	C6-C7-C81	179,3(2)
Si3-C2-Al	115,17(8)	C6-C7-Li	65,3(1)
Si4-C2-Al	112,63(8)	C81-C7-Li	115,1(1)
C1-Si1-C11	111,34(8)	C82-C81-C86	119,0(2)
C1-Si1-C12	112,00(8)	C82-C81-C7	120,7(2)
C11-Si1-C12	106,9(1)	C86-C81-C7	120,1(2)
C1-Si1-C13	113,23(8)	C81-C82-C83	119,7(2)
C11-Si1-C13	105,41(9)	C84-C83-C82	120,8(2)
C12-Si1-C13	107,5(1)	C83-C84-C85	119,5(2)
C1-Si2-C23	112,30(8)	C86-C85-C84	121,0(2)
C1-Si2-C21	113,25(8)	C85-C86-C81	120,0(2)
C23-Si2-C21	106,0(1)	O-Li-C3	139,5(2)
C1-Si2-C22	112,12(8)	O-Li-C6	134,5(2)
C23-Si2-C22	108,5(1)	C3-Li-C6	84,8(1)
C21-Si2-C22	104,0(1)	O-Li-C7	104,9(2)
C2-Si3-C32	111,67(8)	C3-Li-C7	113,2(1)
C2-Si3-C31	111,01(8)	C6-Li-C7	29,73(7)
C32-Si3-C31	107,2(1)	O-Li-C4	111,1(2)
C2-Si3-C33	114,27(9)	C3-Li-C4	28,86(7)
C32-Si3-C33	105,4(1)	C6-Li-C4	113,6(1)
C31-Si3-C33	106,7(1)	C7-Li-C4	141,6(1)
C2-Si4-C41	114,57(8)	O-Li-Al	175,4(2)
C2-Si4-C42	109,7(1)	C3-Li-Al	42,60(7)
C41-Si4-C42	105,5(1)	C6-Li-Al	42,49(7)
C2-Si4-C43	113,36(9)	C7-Li-Al	71,84(9)
C41-Si4-C43	103,7(1)	C4-Li-Al	71,32(8)
C42-Si4-C43	109,4(1)	CE1-O-CE3	112,3(2)
C4-C3-Al	173,3(1)	CE1-O-Li	123,5(2)
C4-C3-Li	90,1(1)	CE3-O-Li	118,1(2)
Al-C3-Li	89,6(1)	O-CE1-CE2	108,5(2)
C3-C4-C51	175,1(2)	O-CE3-CE4	112,9(2)

Tab.IX.6.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **11** (außer Wasserstoff). CE = C-Atome von Diethylether.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	33(1)	36(1)	39(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C1	33(1)	39(1)	43(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C2	34(1)	39(1)	48(1)	6(1)	8(1)	-2(1)
Si1	39(1)	54(1)	42(1)	-5(1)	0(1)	-4(1)
C11	60(1)	65(1)	45(1)	-5(1)	2(1)	-8(1)
C12	51(1)	81(1)	63(1)	-1(1)	-8(1)	10(1)
C13	50(1)	81(1)	54(1)	-12(1)	1(1)	-18(1)
Si2	39(1)	50(1)	42(1)	-1(1)	7(1)	-9(1)
C21	56(1)	80(1)	42(1)	8(1)	4(1)	-16(1)
C22	75(1)	57(1)	68(1)	8(1)	19(1)	-15(1)
C23	49(1)	78(1)	60(1)	-15(1)	17(1)	-7(1)
Si3	40(1)	48(1)	51(1)	0(1)	2(1)	-10(1)
C31	70(1)	46(1)	70(1)	-1(1)	13(1)	-12(1)
C32	70(1)	65(1)	53(1)	-9(1)	4(1)	-15(1)
C33	46(1)	85(2)	88(2)	5(1)	-8(1)	-16(1)
Si4	39(1)	41(1)	67(1)	2(1)	18(1)	1(1)
C41	61(1)	51(1)	70(1)	-9(1)	24(1)	3(1)
C42	48(1)	60(1)	113(2)	5(1)	13(1)	13(1)
C43	68(1)	66(1)	89(2)	-1(1)	42(1)	-8(1)
C3	45(1)	39(1)	47(1)	0(1)	8(1)	1(1)
C4	45(1)	43(1)	44(1)	0(1)	8(1)	2(1)
C51	46(1)	50(1)	46(1)	6(1)	11(1)	2(1)
C52	66(1)	55(1)	51(1)	4(1)	14(1)	1(1)
C53	78(1)	83(2)	48(1)	3(1)	17(1)	4(1)
C54	90(2)	89(2)	59(1)	21(1)	26(1)	-7(1)
C55	126(2)	65(1)	76(2)	13(1)	36(1)	-25(1)
C56	94(2)	57(1)	58(1)	2(1)	22(1)	-15(1)
C6	43(1)	42(1)	45(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C7	49(1)	42(1)	44(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C81	51(1)	40(1)	44(1)	1(1)	14(1)	4(1)
C82	76(1)	50(1)	53(1)	-6(1)	15(1)	-2(1)
C83	127(2)	48(1)	66(1)	-10(1)	37(1)	6(1)
C84	113(2)	68(1)	82(2)	9(1)	48(2)	39(1)
C85	70(1)	87(2)	81(2)	4(1)	21(1)	29(1)
C86	53(1)	65(1)	65(1)	-5(1)	10(1)	8(1)
Li	87(2)	45(2)	60(2)	6(1)	24(2)	17(2)
O	73(1)	45(1)	64(1)	5(1)	10(1)	10(1)
CE1	77(1)	41(1)	72(1)	5(1)	16(1)	7(1)
CE2	84(2)	55(1)	82(1)	9(1)	6(1)	-4(1)
CE3	80(2)	71(1)	83(2)	7(1)	-1(1)	1(1)
CE4	89(2)	115(2)	83(2)	21(2)	6(1)	23(2)

Tab.IX.6.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **11**. HE = H-Atome von Diethylether

	X	y	Z	U(eq)
H1	2981	2679	2396	46
H2	780	2076	1324	48
H11A	3667	2826	4187	69
H11B	4765	2469	4655	69
H11C	3606	2114	4286	69
H12A	5066	1287	3352	80
H12B	6208	1644	3748	80
H12C	5933	1561	2776	80
H13A	6169	2961	2657	74
H13B	6403	2981	3636	74
H13C	5386	3381	3145	74

H21A	2666	1884	368	71
H21B	3129	2407	-166	71
H21C	2100	2539	361	71
H22A	3387	3581	1101	79
H22B	4463	3458	615	79
H22C	4686	3539	1588	79
H23A	6010	2285	1519	74
H23B	5564	2245	556	74
H23C	5282	1713	1148	74
H31A	898	276	1916	74
H31B	-398	88	1523	74
H31C	-197	487	2336	74
H32A	603	1304	-147	76
H32B	142	629	-123	76
H32C	1413	801	337	76
H33A	-2078	1307	1283	90
H33B	-2010	900	493	90
H33C	-1780	1606	457	90
H41A	1310	2307	3700	71
H41B	290	2793	3688	71
H41C	1279	2879	3113	71
H42A	-756	3016	1666	89
H42B	-1609	2929	2338	89
H42C	-1758	2517	1536	89
H43A	-1514	1362	2687	86
H43B	-1427	1818	3442	86
H43C	-429	1326	3407	86
H52	2347	1407	5427	68
H53	2054	960	6702	82
H54	1628	-79	6761	93
H55	1399	-667	5542	104
H56	1646	-223	4266	82
H82	3492	-374	465	71
H83	4783	-1155	168	94
H84	6753	-1175	812	101
H85	7452	-415	1762	94
H86	6198	366	2080	73
HE1A	3390	-1316	2999	76
HE1B	4080	-1017	2338	76
HE2A	1638	-832	2392	89
HE2B	2136	-1242	1727	89
HE2C	2333	-533	1726	89
HE3A	4918	-70	3987	95
HE3B	5345	-618	3499	95
HE4A	3878	-762	4738	116
HE4B	5261	-868	4900	116
HE4C	4444	-1300	4289	116

Tab.IX.7.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **12**.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₆ H ₅₆ Al ₂ Br ₂ Si ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P21/n
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,216
a [pm]	1185(1)

b [pm]	2771,3(3)
c [pm]	1228,0(1)
α [°]	90
β [°]	109,86(1)
γ [°]	90
V [10^{-30} m ³]	3794,4(6)
μ [10^2 m ⁻¹]	12,16
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,3 x 0,24 x 0,09
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,82 < 2 Θ < 51,90
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-14 ≤ h ≤ 14 -34 ≤ k ≤ 34 -15 ≤ l ≤ 14
symmetrieunabhängige Reflexe	31428
Messwerte	7325
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	342
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0844
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1209
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,412
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,400

Tab.IX.7.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **12** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Br1	4662(1)	2430(1)	1030(1)	41(1)
Br2	306(1)	1264(1)	707(1)	45(1)
Al1	4372(1)	1707(1)	1796(1)	24(1)
Al2	2325(1)	1153(1)	1633(1)	24(1)
C1	5781(3)	1371(1)	2795(3)	25(1)
Si11	7004(1)	1320(1)	2151(1)	30(1)
Si12	6289(1)	1583(1)	4356(1)	27(1)
C111	7913(4)	757(2)	2661(5)	50(1)
C112	8021(4)	1863(2)	2507(5)	48(1)
C113	6389(4)	1265(2)	522(4)	44(1)
C121	6301(4)	2258(2)	4411(4)	38(1)
C122	7808(4)	1347(2)	5233(4)	42(1)
C123	5220(4)	1355(2)	5073(4)	44(1)
Si1*	6433(13)	938(5)	1823(12)	28(4)
Si1**	6951(13)	1758(5)	3711(13)	35(4)
C2	2865(3)	571(1)	2550(3)	26(1)
Si21	3085(1)	42(1)	1663(1)	27(1)
Si22	2050(1)	432(1)	3584(1)	30(1)
C211	4486(4)	133(2)	1304(5)	48(1)
C212	1783(4)	-12(2)	299(4)	45(1)
C213	3312(5)	-545(2)	2426(5)	51(1)
C221	1520(4)	995(2)	4106(4)	45(1)
C222	3097(5)	128(2)	4918(4)	47(1)

C223	708(4)	42(2)	2899(5)	52(1)
Si2*	2143(13)	32(4)	1898(12)	27(4)
Si2**	2956(14)	692(5)	4156(11)	33(4)
C3	3242(3)	1292(1)	498(3)	24(1)
C4	2885(4)	1260(1)	-536(4)	28(1)
C5	2449(4)	1227(2)	-1813(4)	38(1)
C51	2639(8)	722(2)	-2186(5)	98(3)
C52	3052(10)	1609(3)	-2253(6)	133(4)
C53	1093(6)	1328(3)	-2255(6)	100(3)
C6	3033(4)	1772(1)	2511(3)	27(1)
C7	2732(3)	2106(1)	2977(3)	27(1)
C8	2340(4)	2515(2)	3530(4)	36(1)
C81	2821(6)	2976(2)	3204(6)	71(2)
C82	2826(9)	2453(2)	4828(5)	101(3)
C83	988(6)	2524(3)	3062(9)	109(3)

Tab.IX.7.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **12**.

Bindungslängen			
Br1-Al1	228,9(1)	C2-Si22	187,7(4)
Br2-Al2	229,5(1)	C2-Si21	189,7(4)
Al1-C1	194,2(4)	C2-Si2**	196(1)
Al1-C3	205,1(4)	Si21-C213	185,3(5)
Al1-C6	206,7(4)	Si21-C212	185,9(4)
Al1-Al2	282,0(2)	Si21-C211	187,4(5)
Al2-C2	194,5(4)	Si22-C221	187,3(5)
Al2-C6	205,0(4)	Si22-C223	187,2(5)
Al2-C3	207,6(4)	Si22-C222	188,5(5)
C1-Si1**	181(1)	C3-C4	119,7(6)
C1-Si11	187,7(4)	C4-C5	147,7(6)
C1-Si12	189,7(4)	C5-C52	147,8(8)
C1-Si1*	202(1)	C5-C51	151,3(7)
Si11-C111	188,0(5)	C5-C53	153,7(8)
Si11-C113	188,9(5)	C6-C7	120,4(5)
Si11-C112	188,5(5)	C7-C8	147,4(6)
Si12-C121	187,2(4)	C8-C83	150,9(8)
Si12-C122	187,4(4)	C8-C81	150,9(7)
Si12-C123	188,2(5)	C8-C82	150,9(8)
C2-Si2*	177(1)		
Bindungswinkel			
C1-Al1-C3	114,6(2)	Br2-Al2-Al1	133,59(5)
C1-Al1-C6	113,2(2)	Si1**-C1-Si11	76,6(6)
C3-Al1-C6	89,2(2)	Si1**-C1-Si12	43,6(5)
C1-Al1-Br1	117,5(1)	Si11-C1-Si12	115(1)
C3-Al1-Br1	108,6(1)	Si1**-C1-Al1	114,9(5)
C6-Al1-Br1	109,9(1)	Si11-C1-Al1	113,1(2)
C1-Al1-Al2	108,6(1)	Si12-C1-Al1	113,5(2)
C3-Al1-Al2	47,2(1)	Si1**-C1-Si1*	110,7(7)
C6-Al1-Al2	46,5(1)	Si11-C1-Si1*	37,1(4)
Br1-Al1-Al2	133,88(5)	Si12-C1-Si1*	136,6(4)
C2-Al2-C6	113,2(2)	Al1-C1-Si1*	109,3(4)
C2-Al2-C3	113,4(2)	C1-Si11-C111	111,0(2)
C6-Al2-C3	89,0(2)	C1-Si11-C113	112,2(2)
C2-Al2-Br2	118,7(1)	C111-Si11-C113	104,9(2)
C6-Al2-Br2	108,6(1)	C1-Si11-C112	111,6(2)
C3-Al2-Br2	109,7(1)	C111-Si11-C112	109,7(2)
C2-Al2-Al1	107,6(1)	C113-Si11-C112	107,3(2)
C6-Al2-Al1	47,0(1)	C121-Si12-C122	109,5(2)
C3-Al2-Al1	46,5(1)	C121-Si12-C1	110,0(2)

C122-Si12-C1	112,7(2)	C221-Si22-C222	105,8(2)
C121-Si12-C123	108,5(2)	C2-Si22-C222	110,0(2)
C122-Si12-C123	106,4(2)	C223-Si22-C222	109,9(2)
C1-Si12-C123	109,6(2)	C4-C3-Al1	140,2(3)
Si2*-C2-Si22	81,5(5)	C4-C3-Al2	128,4(3)
Si2*-C2-Si21	39,5(5)	Al1-C3-Al2	86,2(2)
Si22-C2-Si21	115,7(2)	C3-C4-C5	179,2(4)
Si2*-C2-Si2**	116,7(7)	C4-C5-C52	107,8(4)
Si22-C2-Si2**	39,0(5)	C4-C5-C51	110,1(4)
Si21-C2-Si2**	137,4(5)	C52-C5-C51	114,3(6)
Si2*-C2-Al2	115,1(5)	C4-C5-C53	108,1(4)
Si22-C2-Al2	114,7(2)	C52-C5-C53	108,6(6)
Si21-C2-Al2	112,9(2)	C51-C5-C53	107,8(5)
Si2**-C2-Al2	109,6(5)	C7-C6-Al2	139,4(3)
C213-Si21-C212	108,5(2)	C7-C6-Al1	131,6(3)
C213-Si21-C211	104,4(2)	Al2-C6-Al1	86,4(2)
C212-Si21-C211	109,3(2)	C6-C7-C8	178,9(4)
C213-Si21-C2	114,4(2)	C7-C8-C83	107,3(4)
C212-Si21-C2	110,2(2)	C7-C8-C81	108,8(4)
C211-Si21-C2	109,7(2)	C83-C8-C81	109,4(5)
C221-Si22-C2	111,7(2)	C7-C8-C82	109,4(4)
C221-Si22-C223	107,6(2)	C83-C8-C82	112,3(6)
C2-Si22-C223	111,7(2)	C81-C8-C82	109,5(5)

Tab.IX.7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **12** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br1	40(1)	31(1)	50(1)	12(1)	11(1)	-2(1)
Br2	21(1)	56(1)	52(1)	5(1)	4(1)	5(1)
Al1	21(1)	24(1)	25(1)	0(1)	5(1)	0(1)
Al2	19(1)	27(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C1	23(2)	21(2)	29(2)	2(2)	6(2)	-3(2)
Si11	25(1)	34(1)	34(1)	-1(1)	13(1)	-1(1)
Si12	24(1)	29(1)	24(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C111	38(3)	55(3)	57(3)	1(3)	18(2)	11(2)
C112	36(3)	61(3)	48(3)	3(2)	18(2)	-15(2)
C113	46(3)	48(3)	43(3)	-4(2)	22(2)	-4(2)
C121	39(3)	35(2)	35(3)	-7(2)	6(2)	-2(2)
C122	37(3)	45(3)	35(3)	2(2)	1(2)	2(2)
C123	46(3)	50(3)	33(3)	3(2)	7(2)	2(2)
C2	19(2)	28(2)	29(2)	-1(2)	7(2)	-3(2)
Si21	27(1)	24(1)	28(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
Si22	31(1)	32(1)	30(1)	-2(1)	14(1)	-3(1)
C211	53(3)	36(3)	64(3)	-10(2)	32(3)	4(2)
C212	42(3)	52(3)	37(3)	-11(2)	7(2)	2(2)
C213	66(4)	37(3)	52(3)	4(2)	24(3)	8(2)
C221	47(3)	47(3)	49(3)	-7(2)	28(2)	0(2)
C222	57(3)	46(3)	38(3)	6(2)	18(2)	-1(2)
C223	42(3)	44(3)	74(4)	-2(3)	27(3)	-8(2)
C3	22(2)	24(2)	25(2)	-1(2)	7(2)	0(2)
C4	27(2)	24(2)	31(2)	2(2)	8(2)	0(2)
C5	55(3)	34(2)	21(2)	-2(2)	6(2)	4(2)
C51	177(8)	65(4)	38(3)	-13(3)	17(4)	46(5)
C52	213(11)	157(8)	28(3)	-5(4)	37(5)	-103(8)
C53	83(5)	144(7)	43(4)	-14(4)	-19(3)	39(5)
C6	28(2)	27(2)	25(2)	-1(2)	8(2)	5(2)
C7	23(2)	31(2)	26(2)	2(2)	6(2)	-1(2)
C8	39(2)	33(2)	40(3)	-11(2)	18(2)	5(2)
C81	98(5)	38(3)	84(5)	-12(3)	39(4)	2(3)
C82	185(9)	73(4)	48(4)	-6(3)	45(5)	52(5)
C83	48(4)	99(6)	185(9)	-80(6)	45(5)	6(3)

Tab.IX.7.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Wasserstoffatome von **12**.

	x	y	Z	U(eq)
H1	5518	1045	2822	30
H11A	8314	774	3483	60
H11B	8496	728	2282	60
H11C	7392	481	2479	60
H11D	7585	2142	2122	57
H11E	8691	1808	2251	57
H11F	8306	1916	3328	57
H11G	5850	995	309	53
H11H	7038	1217	233	53
H11I	5966	1555	195	53
H12A	6495	2363	5199	46
H12B	5525	2379	3957	46
H12C	6891	2380	4105	46
H12D	8386	1452	4894	50
H12E	7788	1001	5244	50
H12F	8027	1468	6010	50
H12G	5458	1475	5852	53
H12H	5234	1009	5086	53
H12I	4424	1465	4648	53
H2	3663	649	3046	31
H21A	5169	129	2004	58
H21B	4448	438	923	58
H21C	4560	-121	802	58
H21D	1951	-252	-189	54
H21E	1640	293	-96	54
H21F	1085	-105	476	54
H21G	2615	-622	2624	61
H21H	4000	-526	3119	61
H21I	3437	-792	1931	61
H22A	2196	1196	4494	54
H22B	1112	911	4633	54
H22C	981	1166	3458	54
H22D	3728	347	5321	56
H22E	3435	-154	4697	56
H22F	2660	37	5416	56
H22G	273	2	3425	62
H22H	964	-268	2720	62
H22I	198	191	2199	62
H51A	3481	650	-1917	118
H51B	2327	702	-3015	118
H51C	2230	495	-1862	118
H52A	3061	1904	-1836	160
H52B	2626	1660	-3062	160
H52C	3860	1513	-2145	160
H53A	694	1090	-1949	121
H53B	793	1313	-3085	121
H53C	947	1643	-2006	121
H81A	3674	2990	3585	86
H81B	2454	3247	3438	86
H81C	2641	2985	2381	86
H82A	2459	2176	5042	121
H82B	2649	2735	5192	121
H82C	3679	2406	5077	121
H83A	719	2568	2238	131
H83B	702	2785	3410	131
H83C	682	2224	3240	131

Tab.IX.8.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **13**.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₂ H ₃₂ Al ₂ N ₂
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	P $\bar{1}$
Z	1
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,118
a [pm]	740,4(1)
b [pm]	818,1(1)
c [pm]	1041,5(2)
α [°]	105,01(2)
β [°]	109,27(2)
γ [°]	96,18(2)
V [10 ⁻³⁰ m ³]	562,1(2)
μ [10 ² m ⁻¹]	13,7
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,36 x 0,3 0,24
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,36 < 2 θ < 52,04
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12
symmetrieunabhängige Reflexe	5336
Messwerte	2031
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	120
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0824
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1877
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,650
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,348

Tab.IX.8.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **13** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al	4459(1)	754(1)	8860(1)	32(1)
N	3422(3)	-1208(3)	9298(2)	31(1)
C1	2981(4)	2730(3)	9008(3)	26(1)
C2	2373(7)	3092(6)	10209(5)	63(1)
C3	5453(4)	109(4)	7234(3)	28(1)
C4	6832(7)	1481(6)	7256(4)	62(1)
C11	2024(4)	-2541(4)	8684(3)	34(1)
C12	391(4)	-2959(4)	7296(3)	32(1)
C13	-792(5)	-4601(4)	6720(3)	40(1)
C14	-2322(5)	-5090(5)	5395(4)	47(1)
C15	-2678(5)	-3923(5)	4645(4)	51(1)

C16	-1536(5)	-2266(5)	5213(4)	51(1)
C17	-4(5)	-1777(4)	6544(3)	42(1)

Tab.IX.8.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **13** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	31(1)	32(1)	30(1)	12(1)	7(1)	3(1)
N	30(1)	31(1)	29(1)	9(1)	8(1)	4(1)
C1	24(1)	16(1)	28(1)	11(1)	-4(1)	-4(1)
C2	67(3)	59(2)	74(3)	27(2)	30(2)	28(2)
C3	28(1)	33(2)	19(1)	3(1)	6(1)	9(1)
C4	73(3)	67(3)	53(2)	23(2)	30(2)	20(2)
C11	34(2)	31(2)	36(2)	13(1)	12(1)	4(1)
C12	29(1)	33(2)	34(2)	9(1)	11(1)	5(1)
C13	34(2)	38(2)	42(2)	9(1)	13(1)	-2(1)
C14	34(2)	46(2)	48(2)	4(2)	10(2)	-5(2)
C15	35(2)	63(2)	37(2)	3(2)	4(1)	7(2)
C16	48(2)	54(2)	41(2)	18(2)	3(2)	14(2)
C17	38(2)	37(2)	42(2)	12(2)	6(2)	4(1)

Tab.IX.8.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **13**.

	X	y	Z	U(eq)
H111	3807	3760	9072	31
H112	1844	2445	8144	31
H211	1498	2087	10134	76
H212	1715	4041	10214	76
H213	3499	3391	11081	76
H311	6052	-867	7289	34
H312	4359	-235	6339	34
H411	6256	2474	7224	74
H412	7197	1117	6440	74
H413	7974	1778	8117	74
H11	2039	-3373	9187	40
H13	-552	-5415	7243	48
H14	-3127	-6235	5005	57
H15	-3724	-4262	3724	61
H16	-1796	-1452	4692	61
H17	779	-622	6942	50

Tab.IX.9.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **14**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{N}_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	C2/c
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,096
a [pm]	1985,9(2)
b [pm]	976,7(1)
c [pm]	1623,5(2)
α [°]	90
β [°]	109,232
γ [°]	90

V [10^{-30} m ³]	2973,2(6)
μ [10^2 m ⁻¹]	11,7
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,48 x 0,3 x 0,24
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,34 < 2 Θ < 52,44
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-24 $\leq h \leq$ 24 -12 $\leq k \leq$ 12 -20 $\leq l \leq$ 19
symmetrieunabhängige Reflexe	10620
Messwerte	2804
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	160
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,0335
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,0957
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,236
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,173

Tab.IX.9.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **14** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	2957(1)	1359(1)	-80(1)	26(1)
N1	2126(1)	1672(1)	298(1)	27(1)
C1	1798(1)	738(1)	563(1)	31(1)
C2	1181(1)	869(1)	864(1)	31(1)
C3	872(1)	-326(1)	1043(1)	43(1)
C4	288(1)	-264(2)	1321(1)	54(1)
C5	3(1)	987(2)	1425(1)	51(1)
C6	310(1)	2179(2)	1260(1)	50(1)
C7	895(1)	2119(1)	984(1)	41(1)
CT1	2744(1)	74(1)	-1121(1)	35(1)
CT11	3385(1)	-847(2)	-1061(1)	54(1)
CT12	2540(1)	773(2)	-2014(1)	52(1)
CT13	2125(1)	-858(2)	-1128(1)	67(1)
CT2	3788(1)	886(1)	989(1)	33(1)
CT21	4514(1)	856(2)	854(1)	42(1)
CT22	3666(1)	-528(2)	1332(1)	47(1)
CT23	3834(1)	1929(2)	1711(1)	48(1)

Tab.IX.9.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) für die Atome von **14** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	25(1)	26(1)	28(1)	0(1)	11(1)	2(1)
N1	26(1)	29(1)	28(1)	0(1)	10(1)	1(1)
C1	31(1)	28(1)	35(1)	2(1)	13(1)	2(1)
C2	28(1)	34(1)	30(1)	2(1)	11(1)	-2(1)
C3	45(1)	36(1)	53(1)	3(1)	24(1)	-5(1)
C4	50(1)	56(1)	64(1)	1(1)	30(1)	-18(1)
C5	36(1)	73(1)	51(1)	0(1)	25(1)	-6(1)
C6	45(1)	53(1)	63(1)	1(1)	31(1)	7(1)

C7	41(1)	36(1)	52(1)	3(1)	27(1)	1(1)
CT1	38(1)	34(1)	37(1)	-7(1)	15(1)	0(1)
CT11	62(1)	49(1)	47(1)	-13(1)	13(1)	19(1)
CT12	61(1)	60(1)	34(1)	-7(1)	13(1)	13(1)
CT13	77(1)	64(1)	74(1)	-36(1)	43(1)	-35(1)
CT2	31(1)	36(1)	33(1)	2(1)	10(1)	6(1)
CT21	30(1)	49(1)	46(1)	-1(1)	10(1)	4(1)
CT22	46(1)	48(1)	47(1)	15(1)	16(1)	9(1)
CT23	45(1)	60(1)	36(1)	-7(1)	6(1)	14(1)

Tab.IX.9.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **14**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	y	Z	U(eq)
H1	1980	-174	566	37
H3	1068	-1200	972	51
H4	78	-1092	1442	64
H5	-407	1029	1612	61
H6	116	3050	1337	60
H7	1107	2952	874	49
HT111	3255	-1494	-1532	64
HT112	3528	-1329	-515	64
HT113	3774	-294	-1097	64
HT121	2915	1387	-2025	63
HT122	2106	1279	-2115	63
HT123	2473	93	-2460	63
HT131	1708	-314	-1192	81
HT132	2248	-1358	-589	81
HT133	2029	-1490	-1606	81
HT211	4621	1750	685	51
HT212	4502	208	405	51
HT213	4874	592	1388	51
HT221	3664	-1216	909	56
HT222	3216	-533	1433	56
HT223	4041	-717	1869	56
HT231	4236	1717	2216	58
HT232	3405	1891	1861	58
HT233	3889	2832	1509	58

Tab.IX.10.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **15**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{N}_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	$\text{P2}_1/\text{c}$
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,256
a [pm]	993,1(2)
b [pm]	1538,1(3)
c [pm]	1219,0(2)
α [°]	90
β [°]	111,05(3)
γ [°]	90
V $[\text{10}^{-30} \text{ m}^3]$	1737,8(6)
μ $[\text{10}^2 \text{ m}^{-1}]$	56,4

ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,42 x 0,21 x 0,15
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,4 < 2 Θ < 52,41
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-12 $\leq h \leq$ 12 -19 $\leq k \leq$ 19 -15 $\leq l \leq$ 14
symmetrieunabhängige Reflexe	20669
Messwerte	3483
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	187
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,0426
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1193
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,347
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,236

Tab.IX.10.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **15** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	Z	U(eq)
Al	9615(1)	558(1)	3915(1)	37(1)
N	11150(2)	465(1)	5473(2)	38(1)
C1	12303(2)	841(2)	6053(2)	45(1)
C2	12977(3)	1619(2)	5681(2)	54(1)
Cl1	11963(1)	1996(1)	4262(1)	68(1)
Cl2	13138(1)	2453(1)	6721(1)	75(1)
Cl3	14712(1)	1309(1)	5734(1)	82(1)
CT1	8246(3)	1558(2)	3778(2)	48(1)
CT11	8722(4)	2114(2)	4890(3)	68(1)
CT12	6722(3)	1215(2)	3576(3)	63(1)
CT13	8107(3)	2159(2)	2738(3)	66(1)
CT2	10216(3)	114(2)	2600(2)	49(1)
CT21	10047(4)	798(2)	1637(2)	70(1)
CT22	9290(3)	-669(2)	1994(2)	63(1)
CT23	11794(3)	-191(2)	3061(3)	68(1)
C3	5361(8)	238(6)	-308(5)	87(2)
C4	5450(4)	-648(3)	-281(3)	89(1)
C5	4870(8)	-1202(5)	365(6)	86(2)
C6	4033(5)	-753(4)	968(4)	107(1)
C7	3961(8)	146(5)	882(7)	82(2)

Tab.IX.10.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) für die Atome von **15** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	38(1)	39(1)	31(1)	2(1)	8(1)	3(1)
N	37(1)	39(1)	35(1)	-1(1)	10(1)	3(1)
C1	41(1)	51(1)	39(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C2	47(1)	58(1)	54(1)	-2(1)	13(1)	-10(1)
Cl1	72(1)	70(1)	55(1)	13(1)	14(1)	-15(1)
Cl2	85(1)	64(1)	71(1)	-17(1)	21(1)	-22(1)
Cl3	49(1)	108(1)	90(1)	1(1)	29(1)	-9(1)

CT1	51(1)	44(1)	42(1)	3(1)	9(1)	9(1)
CT11	77(2)	59(2)	60(2)	-11(1)	14(1)	19(1)
CT12	49(1)	66(2)	66(2)	9(1)	12(1)	18(1)
CT13	73(2)	57(2)	61(2)	18(1)	16(1)	17(1)
CT2	55(1)	54(1)	37(1)	0(1)	16(1)	4(1)
CT21	96(2)	75(2)	42(1)	6(1)	28(1)	-3(2)
CT22	76(2)	69(2)	44(1)	-12(1)	21(1)	-3(1)
CT23	62(2)	92(2)	57(2)	-5(1)	29(1)	12(2)
C3	66(4)	122(6)	49(3)	20(4)	-7(3)	-41(4)
C4	76(2)	105(3)	75(2)	-18(2)	13(2)	1(2)
C5	76(4)	95(5)	66(4)	2(3)	0(3)	-17(4)
C6	92(3)	136(4)	82(3)	5(2)	18(2)	-23(3)
C7	75(4)	81(5)	86(5)	-13(4)	24(4)	-10(3)

Tab.IX.10.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **15**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

H1	12822	611	6821	54
HT1A	9617	2396	4979	82
HT1B	8850	1750	5560	82
HT1C	7999	2544	4830	82
HT1D	6748	853	4224	75
HT1E	6383	882	2862	75
HT1F	6083	1696	3514	75
HT1G	7477	2634	2729	79
HT1H	7716	1838	2017	79
HT1I	9041	2380	2818	79
HT2A	10412	568	1066	84
HT2B	10578	1312	1985	84
HT2C	9045	941	1259	84
HT2D	9565	-858	1354	76
HT2E	8292	-504	1700	76
HT2F	9435	-1134	2550	76
HT2G	11934	-610	3675	82
HT2H	12416	299	3364	82
HT2I	12017	-451	2431	82

Tab.IX.11.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **16**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{AlN}_2\text{Si}_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	$\text{P2}_1/\text{c}$
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,033
a [pm]	1393,2(3)
b [pm]	1449,2(3)
c [pm]	1781,5(4)
α [°]	90
β [°]	98,66(3)
γ [°]	90
V $[10^{-30} \text{ m}^3]$	3555(1)
μ $[10^2 \text{ m}^{-1}]$	20,9
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,45 x 0,18 x 0,06

Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,96 < 2 Θ < 52,5
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 18 -22 ≤ l ≤ 22
symmetrieunabhängige Reflexe	28645
Messwerte	2870
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	328
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0409
$wR^2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$ (alle Daten)	0,0895
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,159
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,213

Tab.IX.11.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **16** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al	2957(1)	7929(1)	-1338(1)	41(1)
N1	1887(1)	7842(1)	-865(1)	46(1)
C5	1195(2)	7296(2)	-837(1)	50(1)
C51	417(2)	7441(2)	-363(2)	54(1)
C52	368(2)	8253(2)	35(2)	64(1)
C53	-367(3)	8381(3)	469(2)	92(1)
C54	-1051(3)	7713(4)	499(2)	112(2)
C55	-1006(2)	6910(4)	116(2)	109(1)
C56	-274(2)	6761(2)	-321(2)	78(1)
N2	2788(1)	6800(1)	-2006(1)	51(1)
C6	2575(2)	6105(2)	-2282(1)	48(1)
C61	2306(2)	5229(2)	-2617(2)	53(1)
C62	2047(2)	5150(2)	-3383(2)	79(1)
C63	1761(3)	4303(3)	-3693(2)	101(1)
C64	1736(3)	3559(3)	-3246(3)	99(1)
C65	2000(3)	3627(2)	-2483(3)	119(2)
C66	2287(3)	4466(2)	-2152(2)	95(1)
C1	4191(2)	7619(1)	-681(1)	44(1)
Si1	4010(1)	6938(1)	175(1)	46(1)
C11	3330(2)	7624(2)	813(1)	58(1)
C12	3317(2)	5851(2)	-99(2)	57(1)
C13	5175(2)	6594(2)	773(1)	60(1)
Si2	5177(1)	7213(1)	-1203(1)	48(1)
C21	5112(2)	7742(2)	-2165(2)	65(1)
C22	6397(2)	7513(2)	-685(2)	75(1)
C23	5165(2)	5934(2)	-1347(2)	62(1)
C2	2832(2)	9018(2)	-2014(1)	46(1)
Si3	1602(1)	9131(1)	-2588(1)	54(1)
C31	1055(2)	8006(2)	-2944(2)	75(1)
C32	710(2)	9670(2)	-2035(2)	67(1)
C33	1652(3)	9830(2)	-3465(2)	91(1)
Si4	3284(1)	10068(1)	-1468(1)	55(1)
C41	2879(2)	10071(2)	-516(2)	71(1)

C42	2873(2)	11189(2)	-1939(2)	77(1)
C43	4642(2)	10145(2)	-1316(2)	79(1)

Tab.11.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **16** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	43(1)	39(1)	41(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
N1	43(1)	49(1)	47(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C5	48(1)	50(1)	53(2)	-5(1)	7(1)	1(1)
C51	38(1)	73(2)	51(2)	6(1)	4(1)	3(1)
C52	60(2)	82(2)	49(2)	2(1)	7(1)	20(1)
C53	79(2)	141(3)	57(2)	10(2)	15(2)	53(2)
C54	60(2)	209(5)	72(3)	47(3)	26(2)	46(3)
C55	44(2)	187(4)	98(3)	54(3)	13(2)	-4(2)
C56	51(2)	101(2)	80(2)	14(2)	4(2)	-11(2)
N2	53(1)	48(1)	50(1)	-4(1)	3(1)	5(1)
C6	49(1)	48(1)	45(1)	-5(1)	1(1)	5(1)
C61	50(1)	48(1)	58(2)	-13(1)	2(1)	1(1)
C62	90(2)	91(2)	57(2)	-19(2)	17(2)	-34(2)
C63	101(3)	127(3)	81(2)	-58(2)	32(2)	-53(2)
C64	74(2)	80(2)	145(4)	-59(3)	23(3)	-13(2)
C65	141(4)	42(2)	156(4)	-13(2)	-30(3)	3(2)
C66	135(3)	52(2)	85(2)	-2(2)	-29(2)	2(2)
C1	49(1)	39(1)	42(1)	-5(1)	3(1)	1(1)
Si1	52(1)	48(1)	39(1)	1(1)	7(1)	3(1)
C11	64(2)	66(2)	45(2)	-1(1)	10(1)	0(1)
C12	63(2)	52(1)	56(2)	8(1)	12(1)	3(1)
C13	69(2)	65(2)	45(2)	3(1)	2(1)	5(1)
Si2	44(1)	55(1)	45(1)	2(1)	8(1)	7(1)
C21	64(2)	79(2)	57(2)	8(1)	23(1)	15(1)
C22	49(2)	103(2)	73(2)	2(2)	9(2)	-2(1)
C23	64(2)	60(1)	62(2)	-1(1)	15(1)	15(1)
C2	47(1)	49(1)	45(1)	2(1)	12(1)	4(1)
Si3	53(1)	61(1)	48(1)	2(1)	2(1)	14(1)
C31	66(2)	83(2)	68(2)	-15(2)	-20(2)	14(2)
C32	55(2)	68(2)	79(2)	-3(1)	10(2)	9(1)
C33	94(2)	113(3)	63(2)	25(2)	5(2)	29(2)
Si4	59(1)	42(1)	66(1)	2(1)	11(1)	-3(1)
C41	92(2)	52(2)	67(2)	-14(1)	8(2)	-4(1)
C42	79(2)	51(2)	104(2)	11(2)	23(2)	-2(1)
C43	66(2)	61(2)	106(3)	3(2)	4(2)	-13(1)

Tab.IX.11.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **16**.

	x	y	z	U(eq)
H5	1165	6749	-1143	60
H52	844	8727	12	77
H53	-397	8944	749	111
H54	-1566	7812	793	135
H55	-1484	6440	147	131
H56	-247	6192	-593	94
H62	2063	5679	-3705	94
H63	1578	4244	-4233	121
H64	1531	2974	-3468	119
H65	1986	3089	-2171	142
H66	2469	4518	-1612	115
H1	4424	8205	-477	52
H111	3691	8170	977	70
H112	3242	7259	1247	70
H113	2707	7795	541	70

H121	2676	6003	-347	68
H122	3271	5493	348	68
H123	3647	5498	-438	68
H131	5534	6195	486	72
H132	5037	6275	1217	72
H133	5552	7136	923	72
H211	4527	7545	-2480	78
H212	5664	7550	-2390	78
H213	5111	8402	-2120	78
H221	6463	8172	-654	90
H222	6889	7264	-951	90
H223	6470	7258	-182	90
H231	5222	5631	-864	74
H232	5700	5760	-1599	74
H233	4567	5756	-1653	74
H2	3271	8915	-2372	56
H311	1479	7703	-3243	90
H312	438	8116	-3251	90
H313	966	7622	-2521	90
H321	669	9307	-1590	81
H322	84	9696	-2344	81
H323	919	10283	-1887	81
H331	1795	10461	-3327	109
H332	1036	9798	-3789	109
H333	2149	9590	-3730	109
H411	2185	10013	-577	85
H412	3072	10639	-260	85
H413	3172	9562	-221	85
H421	3084	11222	-2427	92
H422	3148	11693	-1629	92
H423	2178	11225	-2001	92
H431	4911	9612	-1040	94
H432	4843	10692	-1032	94
H433	4868	10169	-1799	94

Tab.IX.12.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von 17.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₆ H ₅₆ Al ₂ N ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P2 ₁ /n
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,013
a [pm]	860,1(1)
b [pm]	1163,6(1)
c [pm]	1475,8(2)
α [°]	90
β [°]	90,61(1)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	1476,9(3)
μ [10 ² m ⁻¹]	11,3
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,48 x 0,36 x 0,3

Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,46 < 2 Θ < 52,52
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
symmetrieunabhängige Reflexe	10468
Messwerte	2964
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	145
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,055
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1545
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,733
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,379

Tab.IX.12.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **17** (außer Wasserstoff).

	X	Y	Z	U(eq)
Al	226(1)	1579(1)	4781(1)	27(1)
C1	741(2)	-674(2)	4186(1)	31(1)
N	1008(2)	373(1)	3958(1)	30(1)
C11	1853(3)	585(2)	3068(2)	43(1)
C12	3376(3)	-73(2)	3061(2)	58(1)
C13	2292(4)	1853(2)	3016(2)	70(1)
C14	811(4)	214(3)	2294(2)	72(1)
C2	-1630(2)	2429(2)	4265(2)	37(1)
C21	-2825(3)	1565(2)	3894(2)	54(1)
C22	-2416(3)	3070(2)	5048(2)	58(1)
C23	-1323(3)	3307(3)	3519(2)	65(1)
C3	1912(3)	2501(2)	5413(2)	40(1)
C31	3344(3)	1783(2)	5610(2)	60(1)
C32	1293(4)	2873(3)	6352(2)	71(1)
C33	2360(5)	3620(3)	4956(2)	79(1)

Tab.IX.12.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) für die Atome von **17** (außer Wasserstoff).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	31(1)	24(1)	27(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C1	37(1)	28(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
N	36(1)	29(1)	26(1)	3(1)	8(1)	2(1)
C11	61(1)	35(1)	33(1)	3(1)	23(1)	3(1)
C12	55(2)	56(2)	63(2)	0(1)	33(1)	-2(1)
C13	105(2)	40(1)	67(2)	11(1)	51(2)	3(1)
C14	78(2)	109(3)	29(1)	9(1)	9(1)	2(2)
C2	37(1)	34(1)	39(1)	5(1)	2(1)	4(1)
C21	43(1)	58(2)	63(2)	-2(1)	-8(1)	0(1)
C22	55(2)	55(2)	63(2)	-9(1)	5(1)	24(1)
C23	49(1)	67(2)	80(2)	39(2)	1(1)	7(1)
C3	43(1)	32(1)	45(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C31	47(1)	61(2)	71(2)	-8(1)	-14(1)	2(1)

C32	63(2)	85(2)	66(2)	-38(2)	-6(1)	-9(2)
C33	104(3)	54(2)	80(2)	14(2)	-23(2)	-38(2)

Tab.IX.12.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **17**.

	X	y	z	U(eq)
H1	1112	-1188	3728	37
H121	3167	-884	3074	69
H122	3989	135	3583	69
H123	3936	112	2521	69
H131	2871	1990	2474	84
H132	2917	2056	3535	84
H133	1365	2313	3006	84
H141	1348	312	1732	86
H142	-115	674	2288	86
H143	538	-580	2368	86
H211	-3730	1970	3680	65
H212	-3116	1044	4368	65
H213	-2378	1141	3404	65
H221	-1727	3651	5279	69
H222	-2656	2536	5522	69
H223	-3358	3423	4831	69
H231	-2280	3677	3350	79
H232	-901	2923	3001	79
H233	-596	3871	3737	79
H311	3785	1528	5050	72
H312	3061	1128	5968	72
H313	4094	2237	5937	72
H321	1135	2205	6721	85
H322	325	3273	6274	85
H323	2036	3371	6642	85
H331	2994	4068	5363	95
H332	1438	4043	4800	95
H333	2933	3456	4416	95

Tab.IX.13.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **18**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Al}_4\text{N}_4$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	$P \bar{1}$
Z	1
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	0,920
a [pm]	893,49(7)
b [pm]	1198,72(9)
c [pm]	1269,52(9)
α [°]	69,253(6)
β [°]	71,743(6)
γ [°]	85,403(6)
V $[10^{-30} \text{ m}^3]$	1206,8(2)
μ $[10^2 \text{ m}^{-1}]$	10,40
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,48 x 0,3 x 0,21

Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,6 < 2 Θ < 52,44
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-11 $\leq h \leq$ 11 -14 $\leq k \leq$ 14 -15 $\leq l \leq$ 15
symmetrieunabhängige Reflexe	17589
Messwerte	4814
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	211
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o (F > 4\sigma(F))$	0,0504
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1249
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,206
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,255

Tab.IX.13.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **18** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
All	5977(1)	2999(1)	3341(1)	39(1)
CT1	4653(2)	3070(2)	2335(1)	49(1)
CT11	3437(3)	4037(2)	2389(2)	78(1)
CT12	3761(3)	1878(2)	2758(2)	77(1)
CT13	5667(3)	3335(3)	1055(2)	88(1)
CT2	7792(2)	1987(2)	3552(2)	51(1)
CT21	8546(3)	2295(3)	4343(2)	90(1)
CT22	7248(3)	676(2)	4132(2)	86(1)
CT23	9042(3)	2141(3)	2366(2)	89(1)
N1	3688(2)	2732(1)	5874(1)	46(1)
C1	4521(2)	2804(1)	4950(1)	46(1)
C2	3688(2)	2732(1)	5874(1)	46(1)
N2	4521(2)	2804(1)	4950(1)	46(1)
Al2	2296(1)	2719(1)	7452(1)	36(1)
CT3	3184(2)	1619(1)	8661(1)	47(1)
CT31	2909(4)	334(2)	8811(3)	107(1)
CT32	2396(4)	1746(3)	9855(2)	100(1)
CT33	4927(3)	1876(3)	8330(3)	130(1)
CT4	97(2)	2745(1)	7436(1)	45(1)
CT41	-1006(2)	2933(2)	8548(2)	73(1)
CT42	-365(2)	1566(2)	7392(2)	68(1)
CT43	-129(2)	3754(2)	6362(2)	70(1)
N3	3316(2)	5329(1)	7032(1)	50(1)
C3	2924(2)	4372(1)	7212(1)	50(1)
C4	3316(2)	5329(1)	7032(1)	50(1)
N4	2924(2)	4372(1)	7212(1)	50(1)

Tab.IX.13.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) für die Atome von **18** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
All	41(1)	40(1)	35(1)	-16(1)	-5(1)	-1(1)
CT1	52(1)	54(1)	43(1)	-18(1)	-16(1)	4(1)
CT11	78(1)	79(1)	90(2)	-32(1)	-43(1)	26(1)
CT12	82(1)	71(1)	92(2)	-28(1)	-45(1)	-4(1)

CT13	82(2)	136(2)	45(1)	-30(1)	-18(1)	-1(1)
CT2	45(1)	58(1)	51(1)	-25(1)	-11(1)	6(1)
CT21	79(2)	120(2)	105(2)	-63(2)	-55(1)	30(1)
CT22	78(1)	60(1)	110(2)	-20(1)	-31(1)	18(1)
CT23	56(1)	123(2)	75(2)	-36(1)	-4(1)	20(1)
N1	45(1)	47(1)	42(1)	-16(1)	-9(1)	1(1)
C1	47(1)	47(1)	42(1)	-16(1)	-9(1)	0(1)
C2	45(1)	47(1)	42(1)	-16(1)	-9(1)	1(1)
N2	47(1)	47(1)	42(1)	-16(1)	-9(1)	0(1)
Al2	35(1)	38(1)	31(1)	-10(1)	-6(1)	-1(1)
CT3	47(1)	52(1)	41(1)	-12(1)	-17(1)	1(1)
CT31	177(3)	56(1)	124(2)	-24(1)	-108(2)	28(2)
CT32	134(2)	122(2)	54(1)	-36(1)	-47(1)	40(2)
CT33	52(1)	169(3)	110(2)	39(2)	-41(1)	-12(2)
CT4	38(1)	49(1)	44(1)	-15(1)	-11(1)	4(1)
CT41	44(1)	108(2)	68(1)	-42(1)	-8(1)	11(1)
CT42	53(1)	65(1)	95(2)	-31(1)	-28(1)	-1(1)
CT43	65(1)	73(1)	69(1)	-12(1)	-35(1)	11(1)
N3	52(1)	49(1)	45(1)	-17(1)	-7(1)	-4(1)
C3	51(1)	50(1)	45(1)	-16(1)	-9(1)	-4(1)
C4	52(1)	49(1)	45(1)	-17(1)	-7(1)	-4(1)
N4	51(1)	50(1)	45(1)	-16(1)	-9(1)	-4(1)

Tab.IX.13.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **18**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	Y	z	U(eq)
HT1A	3971	4800	2103	94
HT1B	2784	3870	3192	94
HT1C	2793	4049	1906	94
HT1D	3096	1706	3558	92
HT1E	4502	1257	2721	92
HT1F	3126	1924	2259	92
HT1G	5004	3375	576	106
HT1H	6403	2713	1009	106
HT1I	6232	4085	772	106
HT2A	9417	1788	4442	107
HT2B	7779	2176	5101	107
HT2C	8916	3114	3984	107
HT2D	6853	447	3614	103
HT2E	6427	563	4865	103
HT2F	8121	194	4281	103
HT2G	9899	1629	2493	107
HT2H	9427	2957	1994	107
HT2I	8586	1935	1865	107
HT3A	3352	224	8063	128
HT3B	1797	147	9098	128
HT3C	3403	-184	9368	128
HT3D	2853	1209	10427	119
HT3E	1288	1557	10096	119
HT3F	2547	2552	9798	119
HT3G	5299	1441	8990	156
HT3H	5114	2716	8123	156
HT3I	5477	1637	7668	156
HT4A	-2072	2960	8526	87
HT4B	-719	3672	8582	87
HT4C	-919	2286	9234	87
HT4D	-278	923	8082	82
HT4E	327	1442	6696	82
HT4F	-1432	1593	7372	82
HT4G	-1214	3758	6386	84

HT4H	525	3634	5652	84
HT4I	161	4503	6371	84

Tab.IX.14.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **19**.

Kristalldaten	
Formel	C ₄₂ H ₅₉ AlO
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	Pc
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,040
a [pm]	1021,2(1)
b [pm]	1719,9(2)
c [pm]	1179,2(1)
α [°]	90
β [°]	110,59(1)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	1938,8(3)
μ [10 ² m ⁻¹]	8,1
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,18 x 0,07
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,26 < 2Θ < 52,54
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-12 ≤ h ≤ 12 -21 ≤ k ≤ 21 -14 ≤ l ≤ 14
symmetrieunabhängige Reflexe	19030
Messwerte	7785
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	410
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ (F > 4σ(F))	0,0716
$wR^2 = \{ \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2) \}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1711
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,438
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,416

Tab.IX.14.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10⁻²² m²) der Atome von **19** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von Diisopropylether

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	8378(1)	2407(1)	7050(1)	38(1)
C11	6564(4)	2849(2)	5957(3)	40(1)
C12	5995(4)	3526(2)	6427(4)	54(1)
C13	5293(5)	3406(4)	7240(4)	79(2)
C14	4839(7)	4026(6)	7754(6)	121(3)
C15	5121(10)	4776(6)	7504(9)	143(4)

C16	5846(7)	4903(4)	6733(9)	117(3)
C17	6256(5)	4285(3)	6203(6)	78(2)
C18	5889(4)	2496(2)	4902(3)	44(1)
CT1	4459(4)	2613(2)	3919(3)	49(1)
CT11	3698(7)	3310(4)	4011(8)	136(4)
CT12	4683(8)	2619(8)	2742(6)	175(5)
CT13	3620(8)	1906(6)	3942(9)	170(5)
C21	9098(4)	2946(2)	8647(3)	44(1)
C22	10233(4)	3536(2)	8980(3)	46(1)
C23	9983(5)	4308(2)	8646(4)	55(1)
C24	11089(5)	4856(3)	8930(5)	69(1)
C25	12422(5)	4616(3)	9542(4)	72(1)
C26	12711(5)	3856(3)	9889(4)	71(1)
C27	11616(4)	3313(3)	9591(4)	58(1)
C28	8430(4)	2726(3)	9386(3)	52(1)
CT2	8552(4)	2966(3)	10661(4)	65(1)
CT21	8939(9)	3806(4)	10948(6)	118(3)
CT22	9663(8)	2465(6)	11560(5)	137(3)
CT23	7170(6)	2818(4)	10811(6)	99(2)
C31	8247(4)	1270(2)	7322(3)	42(1)
C32	9524(3)	792(2)	7933(3)	42(1)
C33	10419(4)	970(3)	9109(4)	52(1)
C34	11656(4)	556(3)	9643(4)	64(1)
C35	12014(4)	-39(3)	9024(4)	63(1)
C36	11145(5)	-220(3)	7871(4)	62(1)
C37	9911(4)	189(2)	7329(4)	48(1)
C38	6948(4)	1004(2)	7105(3)	45(1)
CT3	6358(4)	264(2)	7445(4)	56(1)
CT31	4939(5)	455(3)	7544(6)	79(1)
CT32	7291(6)	-74(4)	8645(6)	92(2)
CT33	6115(7)	-337(4)	6450(7)	100(2)
O1	9654(3)	2694(2)	6216(2)	51(1)
CE1	9595(4)	3524(2)	5867(3)	51(1)
CE11	8825(5)	3633(3)	4538(4)	64(1)
CE12	11031(5)	3894(3)	6330(4)	63(1)
CE2	10540(5)	2208(3)	5754(4)	65(1)
CE21	9625(6)	1604(3)	4951(5)	73(1)
CE22	11749(5)	1915(3)	6824(5)	79(2)

Tab.IX.14.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **19**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von Diisopropylether

Bindungslängen			
Al1-O1	195,2(3)	C21-C28	133,6(6)
Al1-C21	199,4(4)	C21-C22	148,6(5)
Al1-C31	199,4(4)	C22-C23	138,4(6)
Al1-C11	199,8(4)	C22-C27	139,5(5)
C11-C18	133,6(5)	C23-C24	141,8(6)
C11-C12	149,3(5)	C24-C25	136,1(7)
C12-C17	137,7(7)	C25-C26	137,0(7)
C12-C13	139,9(7)	C26-C27	140,3(6)
C13-C14	138,4(9)	C28-CT2	152,1(6)
C14-C15	137(1)	CT2-CT23	150,4(7)
C15-C16	137(2)	CT2-CT21	150,4(9)
C16-C17	137,0(9)	CT2-CT22	152,0(8)
C18-CT1	152,5(5)	C31-C38	134,0(5)
CT1-CT11	145,3(7)	C31-C32	149,4(5)
CT1-CT12	148,4(8)	C32-C37	139,2(5)
CT1-CT13	149,3(8)	C32-C33	140,0(5)

C33-C34	139,3(6)	CT3-CT31	153,0(6)
C34-C35	137,9(7)	O1-CE2	147,0(5)
C35-C36	137,2(7)	O1-CE1	148,1(5)
C36-C37	138,8(5)	CE1-CE11	149,7(6)
C38-CT3	152,2(5)	CE1-CE12	151,3(6)
CT3-CT32	151,6(6)	CE2-CE21	149,2(7)
CT3-CT33	151,8(8)	CE2-CE22	150,8(7)

Bindungswinkel

O1-A11-C21	105,6(1)	C21-C28-CT2	133,2(4)
O1-A11-C31	115,0(1)	CT23-CT2-CT21	108,6(5)
C21-A11-C31	109,1(2)	CT23-CT2-CT22	108,9(6)
O1-A11-C11	102,1(1)	CT21-CT2-CT22	108,4(6)
C21-A11-C11	112,5(1)	CT23-CT2-C28	108,4(4)
C31-A11-C11	112,1(1)	CT21-CT2-C28	114,0(4)
C18-C11-C12	124,0(3)	CT22-CT2-C28	108,5(4)
C18-C11-A11	119,1(3)	C38-C31-C32	122,8(3)
C12-C11-A11	116,8(2)	C38-C31-A11	114,9(3)
C17-C12-C13	116,8(5)	C32-C31-A11	121,4(2)
C17-C12-C11	122,9(4)	C37-C32-C33	117,7(3)
C13-C12-C11	120,0(4)	C37-C32-C31	121,3(3)
C14-C13-C12	121,2(7)	C33-C32-C31	120,8(3)
C15-C14-C13	120,0(8)	C34-C33-C32	120,6(4)
C16-C15-C14	119,5(7)	C35-C34-C33	120,4(4)
C17-C16-C15	120,0(8)	C36-C35-C34	119,6(4)
C16-C17-C12	122,5(7)	C35-C36-C37	120,5(4)
C11-C18-CT1	133,6(4)	C36-C37-C32	121,2(4)
CT11-CT1-CT12	109,0(6)	C31-C38-CT3	133,8(3)
CT11-CT1-CT13	110,2(6)	CT32-CT3-CT33	109,8(5)
CT12-CT1-CT13	107,4(7)	CT32-CT3-C38	112,9(4)
CT11-CT1-C18	116,5(4)	CT33-CT3-C38	109,8(4)
CT12-CT1-C18	106,9(4)	CT32-CT3-CT31	108,2(4)
CT13-CT1-C18	106,3(4)	CT33-CT3-CT31	107,7(4)
C28-C21-C22	123,4(3)	C38-CT3-CT31	108,3(4)
C28-C21-A11	112,4(3)	CE2-O1-CE1	114,5(3)
C22-C21-A11	124,1(2)	CE2-O1-A11	130,5(3)
C23-C22-C27	117,6(4)	CE1-O1-A11	114,5(2)
C23-C22-C21	122,1(3)	O1-CE1-CE11	111,5(3)
C27-C22-C21	120,2(4)	O1-CE1-CE12	111,4(3)
C22-C23-C24	121,2(4)	CE11-CE1-CE12	114,3(4)
C25-C24-C23	119,3(5)	O1-CE2-CE21	107,5(4)
C24-C25-C26	121,2(4)	O1-CE2-CE22	108,1(4)
C25-C26-C27	119,4(4)	CE21-CE2-CE22	116,4(4)
C22-C27-C26	121,3(4)		

Tab.IX.14.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **19** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von Diisopropylether

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
A11	37(1)	41(1)	38(1)	0(1)	15(1)	2(1)
C11	44(2)	36(2)	42(2)	-1(2)	18(1)	1(2)
C12	46(2)	54(2)	51(2)	-7(2)	5(2)	11(2)
C13	68(3)	111(4)	64(3)	-2(3)	31(2)	31(3)
C14	94(4)	191(9)	72(4)	-27(5)	20(3)	78(6)
C15	120(6)	143(8)	126(7)	-71(6)	-7(5)	72(6)
C16	81(4)	76(4)	150(7)	-48(4)	-14(4)	28(3)
C17	56(3)	53(3)	104(4)	-12(3)	3(2)	8(2)
C18	46(2)	40(2)	47(2)	3(2)	17(2)	3(2)
CT1	47(2)	46(2)	46(2)	1(2)	8(2)	3(2)
CT11	87(4)	103(5)	147(7)	-28(5)	-45(4)	36(4)

CT12	109(5)	349(16)	50(3)	1(5)	6(3)	98(7)
CT13	88(5)	165(8)	181(9)	81(7)	-45(5)	-63(5)
C21	46(2)	46(2)	41(2)	2(2)	18(2)	4(2)
C22	54(2)	50(2)	35(2)	-8(2)	16(2)	-6(2)
C23	61(2)	49(2)	56(2)	-8(2)	21(2)	1(2)
C24	82(3)	56(3)	71(3)	-8(2)	32(3)	-10(2)
C25	72(3)	81(3)	57(3)	-6(2)	17(2)	-27(3)
C26	64(3)	84(4)	54(2)	6(2)	8(2)	-20(3)
C27	49(2)	68(3)	51(2)	3(2)	12(2)	-6(2)
C28	46(2)	65(2)	45(2)	-4(2)	15(2)	-1(2)
CT2	63(2)	92(3)	44(2)	-7(2)	26(2)	-1(2)
CT21	170(6)	120(5)	96(4)	-62(4)	87(4)	-45(5)
CT22	135(6)	225(9)	46(3)	9(4)	24(3)	85(6)
CT23	100(4)	141(5)	80(4)	-25(4)	60(3)	-24(4)
C31	44(2)	45(2)	36(2)	1(1)	14(2)	3(2)
C32	43(2)	40(2)	46(2)	6(2)	17(2)	3(2)
C33	44(2)	60(2)	49(2)	1(2)	13(2)	8(2)
C34	54(2)	75(3)	52(2)	4(2)	7(2)	14(2)
C35	51(2)	66(3)	66(3)	13(2)	13(2)	17(2)
C36	66(3)	57(3)	69(3)	7(2)	32(2)	21(2)
C37	51(2)	44(2)	52(2)	5(2)	21(2)	6(2)
C38	48(2)	45(2)	43(2)	8(2)	18(2)	2(2)
CT3	50(2)	56(2)	64(2)	13(2)	23(2)	1(2)
CT31	60(3)	87(4)	100(4)	17(3)	41(3)	7(3)
CT32	72(3)	99(4)	103(4)	61(4)	27(3)	4(3)
CT33	116(5)	68(3)	141(6)	-27(4)	74(4)	-33(3)
O1	51(1)	58(2)	48(1)	-3(1)	24(1)	-1(1)
CE1	56(2)	52(2)	48(2)	4(2)	22(2)	-6(2)
CE11	67(3)	75(3)	54(2)	4(2)	25(2)	-5(2)
CE12	69(3)	64(3)	58(2)	4(2)	25(2)	-13(2)
CE2	71(3)	59(3)	79(3)	5(2)	46(2)	9(2)
CE21	97(3)	66(3)	68(3)	-7(2)	42(3)	-4(3)
CE22	57(3)	81(3)	102(4)	16(3)	31(3)	4(2)

Tab.IX.14.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **19**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen; HE = H-Atome von Diisopropylether

	x	Y	z	U(eq)
H13	5123	2885	7445	94
H14	4327	3933	8285	146
H15	4814	5207	7863	172
H16	6065	5424	6568	141
H17	6743	4386	5655	93
H18	6417	2081	4726	53
HT1A	2773	3293	3413	163
HT1B	4180	3760	3875	163
HT1C	3638	3339	4804	163
HT1D	5275	2192	2714	210
HT1E	5118	3099	2656	210
HT1F	3798	2570	2094	210
HT1G	3331	1928	4632	204
HT1H	4180	1450	3992	204
HT1I	2810	1886	3215	204
H23	9042	4477	8214	66
H24	10901	5390	8693	82
H25	13173	4986	9734	86
H26	13654	3696	10332	85
H27	11823	2778	9812	69
H28	7730	2336	9042	63
HT2A	9889	3887	11003	142

HT2B	8845	3938	11707	142
HT2C	8329	4129	10319	142
HT2D	9355	1933	11481	165
HT2E	9818	2643	12368	165
HT2F	10519	2501	11398	165
HT2G	6461	3132	10246	119
HT2H	7240	2948	11621	119
HT2I	6928	2279	10660	119
H33	10178	1381	9550	62
H34	12263	685	10449	76
H35	12866	-324	9396	76
H36	11392	-633	7437	74
H37	9313	54	6523	58
H38	6236	1357	6634	54
HT3A	5056	851	8145	95
HT3B	4558	-4	7774	95
HT3C	4312	637	6776	95
HT3D	8134	-270	8564	111
HT3E	6810	-491	8875	111
HT3F	7520	323	9255	111
HT3G	5552	-114	5688	120
HT3H	5642	-779	6622	120
HT3I	6998	-498	6410	120
HE1	9052	3782	6273	61
HE1A	9337	3390	4091	77
HE1B	8729	4179	4355	77
HE1C	7914	3401	4318	77
HE1D	11508	3741	7156	75
HE1E	10937	4449	6286	75
HE1F	11558	3726	5843	75
HE2	10908	2530	5271	78
HE2A	9211	1292	5410	88
HE2B	10175	1280	4629	88
HE2C	8902	1852	4298	88
HE2D	12303	2348	7244	95
HE2E	12317	1574	6546	95
HE2F	11398	1638	7363	95

Tab.IX.15.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **20**.

Kristalldaten	
Formel	C ₄₀ H ₅₆ AlN
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	P $\bar{1}$
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,026
a [pm]	1068,1(2)
b [pm]	1266,82(2)
c [pm]	1443,5(2)
α [°]	80,747(2)
β [°]	80,35(2)
γ [°]	78,40(2)
V [10 ⁻³⁰ m ³]	1870,0(4)
μ [10 ² m ⁻¹]	10,26
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,33 x 0,27 x 0,13

Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,4 < 2 Θ < 51,9
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-13 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17
symmetrieunabhängige Reflexe	18443
Messwerte	6773
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	422
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o (F > 4\sigma(F))$	0,0579
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1519
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,587
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,294

Tab.IX.15.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **20** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CN = C-Atome von Dimethylethylamin

	X	Y	Z	U(eq)
All	7778(1)	2046(1)	2565(1)	33(1)
C11	5953(2)	1784(2)	2899(2)	35(1)
C12	5538(2)	770(2)	2753(2)	40(1)
C13	5388(3)	587(2)	1853(2)	52(1)
C14	5007(3)	-352(3)	1708(2)	66(1)
C15	4789(3)	-1140(3)	2447(3)	70(1)
C16	4961(3)	-1001(3)	3344(3)	70(1)
C17	5324(3)	-48(2)	3490(2)	55(1)
C18	5109(2)	2648(2)	3180(2)	39(1)
C21	8011(2)	3293(2)	3175(2)	35(1)
C22	8199(2)	3242(2)	4182(2)	36(1)
C23	7225(3)	3079(2)	4931(2)	50(1)
C24	7416(3)	3059(3)	5861(2)	65(1)
C25	8592(3)	3174(3)	6065(2)	65(1)
C26	9567(3)	3308(3)	5342(2)	68(1)
C27	9382(2)	3344(3)	4408(2)	55(1)
C28	7814(2)	4240(2)	2605(2)	41(1)
C31	8318(2)	2290(2)	1160(2)	38(1)
C32	9698(2)	2199(2)	732(2)	42(1)
C33	10423(2)	2974(2)	798(2)	43(1)
C34	11725(3)	2847(3)	447(2)	58(1)
C35	12335(3)	1943(3)	29(2)	72(1)
C36	11639(3)	1174(3)	-41(3)	90(1)
C37	10334(3)	1296(3)	304(2)	76(1)
C38	7338(2)	2658(2)	655(2)	45(1)
CT1	3643(2)	2885(2)	3384(2)	45(1)
CT11	3218(3)	4050(3)	3583(3)	84(1)
CT12	3147(3)	2155(4)	4260(3)	90(1)
CT13	3021(3)	2737(4)	2550(3)	89(1)
CT2	7646(3)	5428(2)	2748(2)	53(1)
CT21	7194(5)	5678(3)	3740(3)	103(2)
CT22	6716(6)	6065(3)	2110(3)	123(2)

CT23	8939(5)	5814(4)	2396(4)	128(2)
CT3	7275(3)	3101(3)	-386(2)	67(1)
CT31	5992(9)	303(1)	-585(6)	102(4)
CT32	760(1)	4190(7)	-541(6)	86(3)
CT33	836(1)	2329(7)	-1030(4)	113(4)
CT3A	833(1)	368(1)	-925(6)	79(3)
CT3B	698(2)	231(1)	-908(7)	17(1)
CT3C	600(1)	412(1)	-382(7)	130(6)
N	8949(2)	678(2)	3080(2)	46(1)
CN1	8480(3)	358(3)	4098(2)	62(1)
CN2	8909(3)	-226(2)	2536(2)	60(1)
CN3	10297(2)	906(2)	2977(2)	57(1)
CN4	11343(3)	-68(3)	3200(3)	88(1)

Tab.IX.15.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°]
der Atome (außer Wasserstoff) von **20**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CN =
C-Atome von Dimethylethylamin

Bindungslänge			
Al1-C31	200,4(2)	C32-C33	139,0(3)
Al1-C21	200,2(2)	C32-C37	138,7(4)
Al1-C11	200,9(2)	C33-C34	138,4(3)
Al1-N	203,7(2)	C34-C35	137,5(4)
C11-C18	134,0(3)	C35-C36	136,4(5)
C11-C12	149,6(3)	C36-C37	138,5(4)
C12-C17	138,5(4)	C38-CT3	152,4(4)
C12-C13	139,7(3)	CT1-CT11	151,3(4)
C13-C14	138,8(4)	CT1-CT12	152,6(4)
C14-C15	136,3(5)	CT1-CT13	152,3(4)
C15-C16	138,1(5)	CT2-CT22	149,4(5)
C16-C17	139,6(4)	CT2-CT21	149,6(4)
C18-CT1	152,1(3)	CT2-CT23	153,6(5)
C21-C28	134,2(4)	CT3-CT32	146,5(7)
C21-C22	149,0(3)	CT3-CT31	146,8(7)
C22-C23	139,0(3)	CT3-CT3B	145,5(9)
C22-C27	139,2(3)	CT3-CT3A	151,2(8)
C23-C24	138,8(4)	CT3-CT33	162,6(7)
C24-C25	137,7(4)	CT3-CT3C	167,6(9)
C25-C26	136,2(4)	N-CN1	148,9(4)
C26-C27	138,7(4)	N-CN2	150,0(3)
C28-CT2	152,3(3)	N-CN3	150,4(3)
C31-C38	134,1(4)	CN3-CN4	152,1(4)
C31-C32	149,0(3)		
Bindungswinkel			
C31-Al1-C21	110,8(1)	C12-C17-C16	121,8(3)
C31-Al1-C11	112,23(9)	C11-C18-CT1	132,7(2)
C21-Al1-C11	110,53(9)	C28-C21-C22	121,8(2)
C31-Al1-N	107,0(1)	C28-C21-Al1	112,0(2)
C21-Al1-N	108,63(9)	C22-C21-Al1	125,6(2)
C11-Al1-N	107,4(1)	C23-C22-C27	117,2(2)
C18-C11-C12	122,4(2)	C23-C22-C21	122,3(2)
C18-C11-Al1	113,6(2)	C27-C22-C21	120,5(2)
C12-C11-Al1	123,6(2)	C24-C23-C22	121,1(2)
C17-C12-C13	116,5(2)	C23-C24-C25	120,5(3)
C17-C12-C11	122,2(2)	C26-C25-C24	119,2(3)
C13-C12-C11	121,2(2)	C25-C26-C27	120,8(3)
C14-C13-C12	121,8(3)	C26-C27-C22	121,1(3)
C15-C14-C13	120,5(3)	C21-C28-CT2	134,2(2)
C14-C15-C16	119,4(3)	C38-C31-C32	123,0(2)
C15-C16-C17	120,0(3)	C38-C31-Al1	114,3(2)

C32-C31-Al1	122,2(2)	CT32-CT3-CT3A	40,9(4)
C33-C32-C37	117,3(2)	CT31-CT3-CT3A	132,9(5)
C33-C32-C31	121,6(2)	CT3B-CT3-CT3A	112,8(7)
C37-C32-C31	120,9(2)	CT32-CT3-C38	107,4(4)
C32-C33-C34	121,1(2)	CT31-CT3-C38	107,3(4)
C35-C34-C33	120,5(3)	CT3B-CT3-C38	112,1(5)
C36-C35-C34	119,1(3)	CT3A-CT3-C38	118,6(4)
C35-C36-C37	120,7(3)	CT32-CT3-CT33	108,3(6)
C36-C37-C32	121,2(3)	CT31-CT3-CT33	108,9(6)
C31-C38-CT3	133,1(2)	CT3B-CT3-CT33	56,4(8)
C18-CT1-CT11	108,6(2)	CT3A-CT3-CT33	67,4(6)
C18-CT1-CT12	111,3(2)	C38-CT3-CT33	108,5(3)
CT11-CT1-CT12	107,6(3)	CT32-CT3-CT3C	65,1(7)
C18-CT1-CT13	111,9(2)	CT31-CT3-CT3C	55,1(6)
CT11-CT1-CT13	108,6(3)	CT3B-CT3-CT3C	106,0(9)
CT12-CT1-CT13	108,7(3)	CT3A-CT3-CT3C	100,4(7)
CT22-CT2-C28	107,1(2)	C38-CT3-CT3C	105,2(4)
CT22-CT2-CT21	109,6(3)	CT33-CT3-CT3C	146,0(5)
C28-CT2-CT21	116,0(3)	CN1-N-CN2	108,7(2)
CT22-CT2-CT23	106,5(4)	CN1-N-CN3	109,8(2)
C28-CT2-CT23	108,4(3)	CN2-N-CN3	110,9(2)
CT21-CT2-CT23	108,8(3)	CN1-N-Al1	109,8(2)
CT32-CT3-CT31	116,2(6)	CN2-N-Al1	108,8(2)
CT32-CT3-CT3B	140,4(6)	CN3-N-Al1	108,7(2)
CT31-CT3-CT3B	53,7(7)	N-CN3-CN4	116,1(3)

Tab.IX.15.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **20** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppe; CN = C-Atome von Dimethylethylamin

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	32(1)	36(1)	34(1)	-10(1)	-6(1)	-6(1)
C11	38(1)	38(1)	29(1)	-6(1)	-5(1)	-9(1)
C12	33(1)	38(1)	49(1)	-10(1)	0(1)	-7(1)
C13	56(2)	52(2)	53(2)	-19(1)	0(1)	-21(1)
C14	67(2)	63(2)	76(2)	-33(2)	-1(2)	-22(2)
C15	67(2)	48(2)	104(3)	-24(2)	-10(2)	-19(2)
C16	65(2)	45(2)	99(3)	9(2)	-15(2)	-21(2)
C17	53(2)	51(2)	63(2)	-1(2)	-10(1)	-16(1)
C18	36(1)	46(2)	39(1)	-12(1)	-7(1)	-11(1)
C21	29(1)	42(2)	35(1)	-10(1)	-3(1)	-8(1)
C22	38(1)	36(1)	36(1)	-11(1)	-5(1)	-8(1)
C23	56(2)	61(2)	39(1)	-10(1)	-2(1)	-28(1)
C24	88(2)	74(2)	37(1)	-9(2)	5(1)	-36(2)
C25	90(2)	69(2)	41(2)	-13(2)	-23(2)	-14(2)
C26	57(2)	96(3)	58(2)	-27(2)	-24(1)	-7(2)
C27	39(1)	82(2)	48(1)	-25(2)	-9(1)	-7(1)
C28	46(1)	43(2)	35(1)	-13(1)	-7(1)	-8(1)
C31	40(1)	41(1)	38(1)	-14(1)	-1(1)	-15(1)
C32	43(1)	48(2)	39(1)	-17(1)	1(1)	-14(1)
C33	44(1)	48(2)	42(1)	-10(1)	-3(1)	-15(1)
C34	47(2)	73(2)	59(2)	-6(2)	-6(1)	-27(1)
C35	44(2)	83(2)	83(2)	-14(2)	11(2)	-11(2)
C36	70(2)	77(2)	117(3)	-44(2)	40(2)	-12(2)
C37	61(2)	74(2)	98(2)	-52(2)	29(2)	-28(2)
C38	48(1)	57(2)	37(1)	-9(1)	-4(1)	-22(1)
CT1	33(1)	52(2)	51(1)	-17(1)	-6(1)	-3(1)
CT11	50(2)	76(2)	130(3)	-43(2)	-4(2)	-2(2)
CT12	48(2)	109(3)	94(3)	11(2)	8(2)	-3(2)
CT13	45(2)	139(4)	92(2)	-55(3)	-22(2)	3(2)
CT2	72(2)	39(2)	51(2)	-11(1)	-9(1)	-9(1)

CT21	176(4)	52(2)	75(2)	-27(2)	-5(3)	-4(2)
CT22	211(6)	54(2)	101(3)	-15(2)	-73(3)	29(3)
CT23	131(4)	76(3)	183(5)	-36(3)	24(4)	-58(3)
CT3	77(2)	92(3)	40(1)	3(2)	-15(1)	-40(2)
CT31	108(7)	164(12)	53(5)	5(6)	-43(4)	-56(7)
CT32	111(7)	83(6)	65(5)	27(4)	-35(5)	-31(5)
CT33	185(10)	113(7)	26(3)	-6(4)	-3(4)	-4(6)
CT3A	86(6)	102(8)	48(4)	18(5)	-17(4)	-33(5)
CT3B	290(30)	250(20)	47(6)	2(8)	-46(10)	-200(20)
CT3C	88(7)	188(15)	73(6)	44(8)	-16(5)	26(8)
N	43(1)	40(1)	54(1)	-9(1)	-12(1)	-3(1)
CN1	65(2)	57(2)	62(2)	2(2)	-19(1)	-3(1)
CN2	56(2)	45(2)	83(2)	-22(2)	-17(2)	2(1)
CN3	42(1)	53(2)	78(2)	-13(2)	-21(1)	0(1)
CN4	68(2)	87(3)	105(3)	-14(2)	-29(2)	9(2)

Tab.IX.15.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **20**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen; HN = H-Atome von(Dimethylethylamin

	x	y	z	U(eq)
H13	5553	1125	1319	62
H14	4895	-446	1082	79
H15	4519	-1786	2345	84
H16	4831	-1559	3867	84
H17	5428	42	4119	66
H18	5509	3232	3269	47
H23	6407	2978	4802	59
H24	6724	2964	6367	78
H25	8722	3160	6709	77
H26	10393	3378	5480	81
H27	10083	3440	3909	65
H28	7768	4148	1965	49
H33	10014	3607	1091	52
H34	12205	3396	496	69
H35	13239	1854	-210	86
H36	12057	541	-333	108
H37	9861	746	247	91
H38	6505	2639	1023	54
HT1A	3619	4158	4100	101
HT1B	2297	4199	3748	101
HT1C	3469	4531	3029	101
HT1D	3383	1410	4147	108
HT1E	2225	2346	4389	108
HT1F	3522	2250	4794	108
HT1G	3355	3168	1989	106
HT1H	2103	2965	2679	106
HT1I	3212	1985	2457	106
HT2A	7070	6448	3748	123
HT2B	7829	5316	4138	123
HT2C	6393	5428	3971	123
HT2D	6980	5870	1481	147
HT2E	6701	6827	2095	147
HT2F	5869	5906	2342	147
HT2G	9224	5679	1752	153
HT2H	9570	5424	2788	153
HT2I	8830	6578	2430	153
HT3A	5342	3428	-163	122
HT3B	5892	2284	-493	122
HT3C	5904	3339	-1228	122
HT3D	7595	4485	-1195	103

HT3E	8450	4145	-376	103
HT3F	6986	4652	-152	103
HT3G	8283	2558	-1688	135
HT3H	8240	1588	-865	135
HT3I	9206	2386	-918	135
HT3J	8122	3985	-1546	94
HT3K	9135	3185	-979	94
HT3L	8407	4264	-591	94
HT3M	6740	2670	-1508	205
HT3N	6276	1990	-550	205
HT3O	7724	1756	-1011	205
HT3P	6078	4605	51	156
HT3Q	5226	3839	-188	156
HT3R	5999	4519	-1008	156
HN1A	7608	240	4163	75
HN1B	8509	928	4456	75
HN1C	9020	-298	4333	75
HN2A	9408	-888	2803	73
HN2B	9262	-50	1885	73
HN2C	8032	-319	2570	73
HN3A	10297	1434	3386	68
HN3B	10522	1229	2338	68
HN4A	11070	-470	3797	106
HN4B	12125	179	3234	106
HN4C	11494	-527	2710	106

Tab.IX.16.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **21**.

Kristalldaten	
Formel	C ₁₄ H ₂₀ Al
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	P $\bar{1}$
Z	2
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,020
a [pm]	686,8(1)
b [pm]	923,5(2)
c [pm]	1079,93(2)
α [°]	95,42(1)
β [°]	96,90(1)
γ [°]	91,26(1)
V [10 ⁻³⁰ m ³]	676,2(2)
μ [10 ² m ⁻¹]	11,9
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,21 x 0,12 0,08
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,82 < 2 Θ < 52,28
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13
symmetrieunabhängige Reflexe	9742
Messwerte	2680

Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	140
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,1719
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,4727
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,2841
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,660

Tab.IX.16.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **21** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	Y	Z	U(eq)
All	990(3)	-107(2)	6163(2)	51(1)
C1	717(9)	1466(7)	7496(6)	50(1)
C11	-701(9)	2610(6)	7224(5)	49(1)
C12	-2716(10)	2410(8)	7317(6)	59(2)
C13	-4024(11)	3445(9)	6978(7)	70(2)
C14	-3489(12)	4683(9)	6514(7)	73(2)
C15	-1486(12)	4897(8)	6391(7)	68(2)
C16	-157(11)	3893(7)	6721(7)	60(2)
C2	1816(10)	1381(7)	8586(6)	55(2)
CT	1983(11)	2360(8)	9828(6)	63(2)
CT1	2830(30)	3780(15)	9712(11)	149(7)
CT2	3110(40)	1530(20)	10801(12)	215(12)
CT3	-30(20)	2730(20)	10214(13)	142(6)
C3	2650(11)	-1735(7)	6473(7)	61(2)
C4	2089(4)	980(3)	4584(2)	6(1)

Tab.IX.16.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) für die Atome von **21** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
All	50(1)	46(1)	58(1)	-1(1)	9(1)	7(1)
C1	51(3)	48(3)	50(3)	0(2)	4(2)	1(2)
C11	57(3)	46(3)	44(3)	-6(2)	6(2)	10(2)
C12	55(4)	63(4)	58(4)	2(3)	13(3)	5(3)
C13	56(4)	85(5)	67(4)	-6(4)	8(3)	18(3)
C14	82(5)	77(5)	57(4)	-3(3)	-3(3)	39(4)
C15	80(5)	55(4)	68(4)	4(3)	-2(3)	11(3)
C16	60(4)	52(3)	68(4)	2(3)	10(3)	3(3)
C2	60(4)	44(3)	61(4)	1(3)	5(3)	11(3)
CT	74(4)	60(4)	51(4)	-5(3)	4(3)	8(3)
CT1	234(17)	121(9)	82(7)	-34(6)	38(8)	-101(11)
CT2	350(30)	185(15)	79(7)	-54(9)	-74(12)	177(18)
CT3	107(9)	207(15)	98(8)	-66(9)	22(7)	-11(9)
C3	65(4)	58(4)	60(4)	3(3)	9(3)	19(3)
C4	9(1)	9(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)

Tab.IX.16.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Wasserstoffatome von **21**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
H(12)	-3179	1538	7621	70
H(13)	-5381	3282	7074	84
H(14)	-4435	5388	6278	88
H(15)	-1055	5767	6070	82
H(16)	1192	4060	6608	72

H(2)	2653	563	8599	66
HT1A	3258	4257	10531	178
HT1B	1857	4352	9286	178
HT1C	3924	3676	9242	178
HT2A	4486	1588	10714	258
HT2B	2664	527	10684	258
HT2C	2907	1940	11623	258
HT3A	112	3094	11084	170
HT3B	-868	1869	10085	170
HT3C	-598	3456	9716	170
H(3A)	3917	-1380	6873	73
H(3B)	2793	-2287	5691	73
H(3C)	2063	-2347	7007	73

Tab.IX.17.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **22**.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₆ H ₅₃ AlSi ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P2 ₁ /c
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,017
a [pm]	2102,7(4)
b [pm]	933,0(2)
c [pm]	1731,7(4)
α [°]	90
β [°]	103,84(3)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	3298(1)
μ [10 ² m ⁻¹]	21,8
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,37 x 0,28 x 0,16
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	4,78 < 2Θ < 52,42
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-21 ≤ h ≤ 26 -9 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21
symmetrieunabhängige Reflexe	18699
Messwerte	6582
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	342
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ (F > 4σ(F))	0,0565
$wR^2 = \{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1532
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,283
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,320

Tab.IX.17.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Atome von **22** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	Z	U(eq)
Al	2440(1)	3831(1)	2585(1)	50(1)
C1	3225(1)	2821(3)	3177(1)	52(1)
Si11	3903(1)	4065(1)	3671(1)	60(1)
C111	4592(2)	4177(4)	3166(2)	74(1)
C112	3600(2)	5931(4)	3708(2)	82(1)
C113	4245(2)	3470(5)	4720(2)	85(1)
Si12	3479(1)	1135(1)	2745(1)	55(1)
C121	3654(2)	1427(4)	1747(2)	75(1)
C122	2822(2)	-235(4)	2627(2)	78(1)
C123	4219(2)	287(4)	3397(2)	81(1)
C2	1587(2)	3964(5)	2855(2)	50(1)
Si21	1070(1)	2404(1)	2454(1)	70(1)
C211	1305(7)	1762(15)	1526(5)	95(4)
C212	1308(3)	845(5)	3223(3)	83(2)
C213	212(2)	2662(8)	2216(4)	106(2)
C2A	1724(4)	3217(14)	3107(5)	46(2)
C21A	117(1)	1640(30)	1499(13)	67(7)
C21B	388(5)	4032(11)	1996(5)	56(3)
C21C	544(6)	1234(12)	2871(6)	67(3)
Si22	1567(1)	4628(1)	3869(1)	60(1)
C221	2229(2)	3990(4)	4710(2)	72(1)
C222	781(2)	4266(4)	4166(2)	78(1)
C223	1623(2)	6616(2)	3765(1)	89(1)
C4	2450(1)	4986(2)	1634(1)	54(1)
C5	1832(1)	5667(2)	1190(1)	52(1)
C6	1454(1)	5067(2)	503(1)	59(1)
C7	859(2)	5668(4)	109(2)	67(1)
C8	630(2)	6883(4)	398(2)	70(1)
C9	993(2)	7491(4)	1088(2)	69(1)
C10	1586(2)	6892(3)	1484(2)	60(1)
C3	3029(1)	5120(3)	1443(1)	57(1)
CT1	3242(1)	5962(3)	790(2)	61(1)
CT11	3059(4)	5089(9)	20(4)	84(2)
CT12	2884(4)	7446(7)	637(4)	69(2)
CT13	3950(4)	6279(12)	1042(5)	102(3)
CT21	3770(8)	7016(18)	1275(9)	62(4)
CT22	3625(9)	4891(18)	416(10)	66(4)
CT23	2719(9)	6680(20)	201(11)	86(6)
CT31	3167(6)	7548(10)	866(6)	64(3)
CT32	3986(4)	5656(12)	852(5)	52(2)
CT33	2887(5)	5477(11)	-68(5)	49(2)

Tab.IX.17.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **22**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

Bindungslänge			
Al-C2	196,2(4)	Si12-C121	187,2(3)
Al-C1	196,3(3)	C2-Si21	184,9(4)
Al-C4	197,2(2)	C2-Si22	187,3(3)
Al-C2A	201,5(9)	Si21-C2A	173,3(8)
C1-Si12	187,4(3)	Si21-C213	176,8(5)
C1-Si11	187,9(3)	Si21-C21C	182(1)
Si11-C112	186,0(4)	Si21-C21A	186(1)
Si11-C111	186,5(3)	Si21-C211	188,7(6)
Si11-C113	187,0(3)	Si21-C212	195,5(5)
Si12-C122	185,7(4)	Si21-C21B	210,9(9)
Si12-C123	186,6(3)	C2A-Si22	194(1)

Si22-C221	185,7(3)	C3-CT1	152,9(4)
Si22-C223	186,9(2)	CT1-CT23	147,2(13)
Si22-C222	187,5(3)	CT1-CT13	147,6(8)
C4-C3	134,1(3)	CT1-CT31	149(1)
C4-C5	148,52	CT1-CT22	152(1)
C5-C6	138,22	CT1-CT11	1532(7)
C5-C10	140,0(3)	CT1-CT33	1562(8)
C6-C7	139,1(3)	CT1-CT32	1567(9)
C7-C8	137,2(5)	CT1-CT21	156(1)
C8-C9	137,7(4)	CT1-CT12	1568(7)
C9-C10	138,9(4)		

Bindungswinkel

C2-Al-C1	127,4(2)	C2-Si21-C21B	82,0(3)
C2-Al-C4	110,9(2)	C21A-Si21-C21B	98(1)
C1-Al-C4	121,51(9)	C211-Si21-C21B	101,6(5)
C2-Al-C2A	24,2(3)	C212-Si21-C21B	146,3(3)
C1-Al-C2A	104,7(3)	Si21-C2A-Si22	120,1(5)
C4-Al-C2A	133,5(3)	Si21-C2A-Al	113,1(4)
Si12-C1-Si11	116,2(1)	Si22-C2A-Al	112,2(5)
Si12-C1-Al	118,6(1)	C221-Si22-C2	116,6(2)
Si11-C1-Al	113,1(1)	C221-Si22-C223	109,9(2)
C112-Si11-C111	105,9(2)	C2-Si22-C223	102,8(2)
C112-Si11-C113	107,4(2)	C221-Si22-C222	105,7(2)
C111-Si11-C113	108,0(2)	C2-Si22-C222	114,6(2)
C112-Si11-C1	111,3(2)	C223-Si22-C222	106,6(2)
C111-Si11-C1	114,2(1)	C221-Si22-C2A	95,6(3)
C113-Si11-C1	109,4(1)	C2-Si22-C2A	25,2(3)
C122-Si12-C123	105,4(2)	C223-Si22-C2A	125,5(3)
C122-Si12-C121	107,6(2)	C222-Si22-C2A	111,6(3)
C123-Si12-C121	107,5(2)	C3-C4-C5	124,3(1)
C122-Si12-C1	110,2(1)	C3-C4-Al	116,7(2)
C123-Si12-C1	113,0(2)	C5-C4-Al	118,91(6)
C121-Si12-C1	112,6(1)	C6-C5-C10	117,2(1)
Si21-C2-Si22	118,0(2)	C6-C5-C4	121,6
Si21-C2-Al	110,4(2)	C10-C5-C4	120,9(1)
Si22-C2-Al	118,0(2)	C5-C6-C7	121,5(2)
C2A-Si21-C213	134,3(4)	C8-C7-C6	120,5(3)
C2A-Si21-C21C	117,7(5)	C7-C8-C9	119,2(3)
C213-Si21-C21C	59,4(4)	C8-C9-C10	120,6(3)
C2A-Si21-C2	26,7(4)	C9-C10-C5	121,0(3)
C213-Si21-C2	117,1(3)	C4-C3-CT1	132,5(2)
C21C-Si21-C2	132,9(4)	CT23-CT1-CT13	130(1)
C2A-Si21-C21A	120(1)	CT23-CT1-C3	116,4(9)
C213-Si21-C21A	99,9(9)	CT13-CT1-C3	109,7(4)
C21C-Si21-C21A	109(1)	CT23-CT1-CT31	62,1(9)
C2-Si21-C21A	117(1)	CT13-CT1-CT31	84,1(6)
C2A-Si21-C211	111,5(5)	C3-CT1-CT31	112,7(5)
C213-Si21-C211	107,8(5)	CT23-CT1-CT22	112(1)
C21C-Si21-C211	117,1(6)	CT13-CT1-CT22	70,1(8)
C2-Si21-C211	108,6(4)	C3-CT1-CT22	104,8(7)
C21A-Si21-C211	9(1)	CT31-CT1-CT22	139,9(9)
C2A-Si21-C212	81,2(4)	CT23-CT1-CT11	69,5(9)
C213-Si21-C212	109,9(3)	CT13-CT1-CT11	113,0(6)
C21C-Si21-C212	50,6(4)	C3-CT1-CT11	108,2(4)
C2-Si21-C212	107,3(2)	CT31-CT1-CT11	126,4(6)
C21A-Si21-C212	104(1)	CT22-CT1-CT11	47,8(7)
C211-Si21-C212	105,5(5)	CT23-CT1-CT33	50,6(9)
C2A-Si21-C21B	107,0(5)	CT13-CT1-CT33	123,9(6)
C213-Si21-C21B	41,4(3)	C3-CT1-CT33	113,3(4)
C21C-Si21-C21B	99,0(5)	CT31-CT1-CT33	109,5(6)

CT22-CT1-CT33	65,6(8)	CT22-CT1-CT21	105,1(9)
CT11-CT1-CT33	18,9(5)	CT11-CT1-CT21	143,0(7)
CT23-CT1-CT32	134(1)	CT33-CT1-CT21	143,9(7)
CT13-CT1-CT32	25,7(4)	CT32-CT1-CT21	60,8(7)
C3-CT1-CT32	108,7(4)	CT23-CT1-CT12	39,6(9)
CT31-CT1-CT32	107,4(6)	CT13-CT1-CT12	106,4(5)
CT22-CT1-CT32	44,7(8)	C3-CT1-CT12	111,3(3)
CT11-CT1-CT32	90,1(5)	CT31-CT1-CT12	23,9(4)
CT33-CT1-CT32	104,8(5)	CT22-CT1-CT12	142,2(7)
CT23-CT1-CT21	113(1)	CT11-CT1-CT12	108,2(4)
CT13-CT1-CT21	35,1(7)	CT33-CT1-CT12	89,6(5)
C3-CT1-CT21	102,8(6)	CT32-CT1-CT12	127,2(5)
CT31-CT1-CT21	53,8(8)	CT21-CT1-CT12	77,7(7)

Tab.IX.17.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **22** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	45(1)	65(1)	41(1)	-7(1)	13(1)	-6(1)
C1	57(2)	63(2)	38(1)	3(1)	18(1)	-2(1)
Si11	64(1)	74(1)	41(1)	-1(1)	10(1)	-12(1)
C111	57(2)	98(3)	64(2)	10(2)	11(1)	-15(2)
C112	104(3)	71(2)	73(2)	-13(2)	25(2)	-17(2)
C113	90(3)	110(3)	48(1)	3(2)	1(1)	-25(2)
Si12	56(1)	64(1)	48(1)	1(1)	16(1)	3(1)
C121	92(2)	83(2)	56(1)	-6(1)	30(2)	8(2)
C122	83(2)	66(2)	86(2)	-11(2)	25(2)	-1(2)
C123	72(2)	95(3)	75(2)	12(2)	18(2)	18(2)
C2	43(2)	63(3)	44(2)	7(2)	10(1)	2(2)
Si21	80(1)	77(1)	54(1)	-8(1)	22(1)	-27(1)
C211	164(10)	68(5)	50(4)	-9(3)	17(4)	-23(6)
C212	101(4)	75(3)	78(3)	7(2)	34(3)	-18(3)
C213	65(3)	124(5)	114(4)	-13(4)	-6(3)	-23(3)
C2A	41(5)	64(7)	32(4)	12(4)	5(3)	4(5)
C21A	77(10)	67(17)	63(12)	-5(9)	28(8)	19(10)
C21B	49(6)	70(7)	47(4)	-2(4)	8(4)	-11(5)
C21C	74(8)	68(7)	54(5)	4(5)	8(5)	-15(6)
Si22	55(1)	83(1)	44(1)	-8(1)	19(1)	-8(1)
C221	74(2)	89(2)	56(1)	8(1)	24(1)	4(2)
C222	70(2)	104(3)	70(2)	-8(2)	35(2)	-6(2)
C223	82(2)	98(3)	90(2)	18(2)	23(2)	7(2)
C4	50(2)	63(2)	47(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C5	47(1)	62(2)	48(1)	4(1)	12(1)	2(1)
C6	53(2)	75(2)	47(1)	-2(1)	13(1)	4(1)
C7	57(2)	93(2)	49(1)	3(1)	11(1)	3(2)
C8	53(2)	87(2)	67(2)	19(2)	13(1)	9(2)
C9	65(2)	62(2)	82(2)	6(2)	24(2)	7(2)
C10	59(2)	59(2)	62(1)	-3(1)	14(1)	-4(1)
C3	52(2)	67(2)	49(1)	1(1)	7(1)	1(1)
CT1	55(2)	77(2)	54(1)	7(1)	16(1)	-2(1)

Tab.IX.17.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **22**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
H1	3080	2458	3625	62
H11A	4433	4553	2639	88
H11B	4771	3238	3135	88
H11C	4926	4797	3463	88
H11D	3944	6516	4017	99
H11E	3234	5932	3949	99
H11F	3467	6306	3178	99

H11G	4478	2585	4719	102
H11H	3894	3331	4979	102
H11I	4539	4187	4999	102
H12A	3275	1834	1392	90
H12B	3758	528	1538	90
H12C	4018	2071	1798	90
H12D	2688	-330	3117	93
H12E	2984	-1138	2490	93
H12F	2454	56	2212	93
H12G	4580	945	3479	97
H12H	4327	-567	3147	97
H12I	4130	46	3900	97
H2	1377	4729	2517	60
H21A	1771	1834	1599	115
H21B	1091	2343	1083	115
H21C	1172	781	1426	115
H21D	1769	888	3465	99
H21E	1206	-58	2956	99
H21F	1067	938	3625	99
H21G	65	2763	2697	127
H21H	1	1851	1922	127
H21I	105	3512	1900	127
H2A	1921	2438	3441	55
H21J	1376	2329	1229	81
H21K	748	1389	1171	81
H21L	1438	792	1604	81
H21M	218	4426	2418	67
H21N	35	3636	1595	67
H21O	600	4774	1766	67
H21P	745	309	2979	80
H21Q	127	1135	2499	80
H21R	481	1642	3357	80
H22A	2196	2970	4762	86
H22B	2187	4444	5193	86
H22C	2647	4226	4612	86
H22D	418	4527	3739	94
H22E	769	4820	4630	94
H22F	754	3265	4283	94
H22G	2032	6856	3644	107
H22H	1597	7069	4254	107
H22I	1269	6943	3343	107
H6	1605	4215	292	70
H7	606	5229	-368	80
H8	222	7303	123	84
H9	835	8337	1297	83
H10	1831	7325	1967	72
H3	3376	4584	1781	68
HTA1	2591	5059	-167	100
HTA2	3225	4131	120	100
HTA3	3246	5528	-376	100
HTA4	3059	7989	265	83
HTA5	2949	7963	1129	83
HTA6	2424	7293	423	83
HTA7	4087	6761	620	123
HTA8	4189	5399	1166	123
HTA9	4033	6881	1505	123
HTB1	3935	7610	915	74
HTB2	4123	6476	1599	74
HTB3	3574	7608	1609	74
HTB4	3353	4080	224	79

HTB5	4005	4581	808	79
HTB6	3760	5338	-18	79
HTB7	2517	7399	461	103
HTB8	2397	5993	-48	103
HTB9	2903	7132	-196	103
HTC1	3323	8028	457	77
HTC2	3416	7858	1378	77
HTC3	2713	7775	813	77
HTC4	4048	4649	783	62
HTC5	4238	5949	1365	62
HTC6	4126	6181	446	62
HTC7	2437	5772	-180	59
HTC8	2909	4453	-106	59
HTC9	3096	5909	-446	59

Tab.IX.18.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **23**.

Kristalldaten	
Formel	C ₄₆ H ₁₀₀ Al ₂ Si ₈
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	P $\bar{1}$
Z	1
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	1,003
a [pm]	929,92(8)
b [pm]	1147,6(1)
c [pm]	1546,1(1)
α [°]	87,904(7)
β [°]	79,866(7)
γ [°]	71,764(6)
V [10 ⁻³⁰ m ³]	1542,3(2)
μ [10 ² m ⁻¹]	22,9
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,26 x 0,14 x 0,07
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,68 < 2 Θ < 52,44
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 1124 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
symmetrieunabhängige Reflexe	28707
Messwerte	6174
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	328
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,0278
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,0821
Maximale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	0,219
Minimale Restelektronendichte [10 ³⁰ e/m ³]	-0,218

Tab.IX.18.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Atome von **23** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	Z	U(eq)
Al	3038(1)	3737(1)	2323(1)	28(1)
C1	2789(1)	2693(1)	3334(1)	30(1)
Si1	1996(1)	1391(1)	3268(1)	36(1)
C11	2131(2)	418(1)	4268(1)	55(1)
C12	-110(2)	1977(2)	3242(1)	57(1)
C13	2949(2)	379(2)	2283(1)	60(1)
Si2	4516(1)	2354(1)	3889(1)	37(1)
C21	5965(2)	816(1)	3597(1)	53(1)
C22	3895(2)	2481(2)	5105(1)	57(1)
C23	5546(2)	3515(2)	3589(1)	59(1)
C2	1767(1)	5446(1)	2261(1)	32(1)
Si3	-79(1)	5440(1)	1952(1)	40(1)
C31	295(2)	4068(2)	1226(1)	56(1)
C32	-930(2)	6793(2)	1296(1)	73(1)
C33	-1531(2)	5390(2)	2936(1)	64(1)
Si4	1679(1)	6600(1)	3101(1)	38(1)
C41	175(2)	8111(1)	3013(1)	53(1)
C42	1253(2)	6079(2)	4249(1)	60(1)
C43	3568(2)	6919(2)	2925(1)	60(1)
CT1	7047(2)	1281(1)	648(1)	41(1)
CT11	7258(10)	1740(8)	-285(5)	60(3)
CT12	705(1)	-68(7)	571(8)	63(2)
CT13	841(1)	123(1)	1083(6)	75(4)
CT1A	777(1)	200(1)	-60(8)	72(4)
CT1B	682(2)	24(2)	29(1)	85(5)
CT1C	833(2)	81(2)	126(1)	116(8)
CT1D	684(2)	169(2)	-32(1)	68(5)
CT1E	695(3)	1(2)	72(2)	116(9)
CT1F	835(2)	149(2)	84(1)	66(4)
C3	4685(1)	3159(1)	1300(1)	34(1)
C4	5608(1)	2000(1)	1276(1)	37(1)
C5	4874(1)	4085(1)	621(1)	31(1)
C6	4184(1)	4222(1)	-122(1)	37(1)
C7	5674(1)	4888(1)	736(1)	36(1)

Tab.IX.18.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **23**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

Bindungslänge			
Al-C2	195,6(1)	Si4-C43	187,6(2)
Al-C1	196,0(1)	CT1-CT1F	139(2)
Al-C3	196,7(1)	CT1-CT1B	141(1)
C1-Si1	187,4(1)	CT1-CT1E	149,(2)
C1-Si2	188,0(1)	CT1-CT11	151,9(7)
Si1-C13	186,1(2)	CT1-CT13	152,7(9)
Si1-C12	186,8(2)	CT1-C4	152,4(2)
Si1-C11	187,2(1)	CT1-CT1A	153(1)
Si2-C22	186,4(2)	CT1-CT12	155,4(8)
Si2-C21	186,8(2)	CT1-CT1D	158(1)
Si2-C23	187,2(2)	CT1-CT1C	161(2)
C2-Si4	186,1(1)	C3-C4	133,6(2)
C2-Si3	186,3(1)	C3-C5	149,4(2)
Si3-C33	186,0(2)	C5-C7	138,6(2)
Si3-C32	186,0(2)	C5-C6	139,3(2)
Si3-C31	187,3(2)	C6-C7'	138,9(2)
Si4-C42	186,8(2)	C7-C6'	138,9(2)
Si4-C41	187,3(1)		

Bindungswinkel			
C2-Al-C1	123,69(5)	CT1B-CT1-C4	110,3(8)
C2-Al-C3	114,31(5)	CT1E-CT1-C4	102,1(9)
C1-Al-C3	121,93(5)	CT11-CT1-C4	117,0(3)
Si1-C1-Si2	115,83(6)	CT13-CT1-C4	106,5(4)
Si1-C1-Al	121,31(6)	CT1F-CT1-CT1A	66(1)
Si2-C1-Al	109,13(6)	CT1B-CT1-CT1A	112,7(8)
C13-Si1-C12	107,95(8)	CT1E-CT1-CT1A	135(1)
C13-Si1-C1	112,91(6)	CT11-CT1-CT1A	29,3(5)
C12-Si1-C1	110,82(6)	CT13-CT1-CT1A	83,8(6)
C13-Si1-C11	108,35(8)	C4-CT1-CT1A	117,4(5)
C12-Si1-C11	103,95(7)	CT1F-CT1-CT12	118(1)
C1-Si1-C11	112,39(6)	CT1B-CT1-CT12	21,5(8)
C22-Si2-C21	109,03(7)	CT1E-CT1-CT12	9(1)
C22-Si2-C23	106,18(8)	CT11-CT1-CT12	106,3(6)
C21-Si2-C23	106,54(8)	CT13-CT1-CT12	106,5(6)
C22-Si2-C1	109,94(6)	C4-CT1-CT12	109,3(4)
C21-Si2-C1	114,22(6)	CT1A-CT1-CT12	126,8(6)
C23-Si2-C1	110,57(6)	CT1F-CT1-CT1D	110(1)
Si4-C2-Si3	117,63(6)	CT1B-CT1-CT1D	77(1)
Si4-C2-Al	120,55(6)	CT1E-CT1-CT1D	106(1)
Si3-C2-Al	107,67(6)	CT11-CT1-CT1D	15(1)
C33-Si3-C32	108,3(1)	CT13-CT1-CT1D	126,3(9)
C33-Si3-C2	111,67(7)	C4-CT1-CT1D	108,8(7)
C32-Si3-C2	112,85(8)	CT1A-CT1-CT1D	44(1)
C33-Si3-C31	109,29(8)	CT12-CT1-CT1D	98(1)
C32-Si3-C31	105,57(8)	CT1F-CT1-CT1C	37(1)
C2-Si3-C31	108,93(6)	CT1B-CT1-CT1C	108(1)
C2-Si4-C42	112,61(7)	CT1E-CT1-CT1C	849(1)
C2-Si4-C41	113,13(6)	CT11-CT1-CT1C	127,1(7)
C42-Si4-C41	106,38(8)	CT13-CT1-CT1C	20,7(8)
C2-Si4-C43	108,65(7)	C4-CT1-CT1C	104,2(6)
C42-Si4-C43	109,55(8)	CT1A-CT1-CT1C	102,8(7)
C41-Si4-C43	106,29(7)	CT12-CT1-CT1C	88,4(9)
CT1F-CT1-CT1B	132(1)	CT1D-CT1-CT1C	141,7(9)
CT1F-CT1-CT1E	118(1)	C4-C3-C5	124,1(1)
CT1B-CT1-CT1E	28(2)	C4-C3-Al	118,86(8)
CT1F-CT1-CT11	94(1)	C5-C3-Al	116,85(8)
CT1B-CT1-CT11	87,6(8)	C3-C4-CT1	133,3(1)
CT1E-CT1-CT11	114(1)	C7-C5-C6	117,5(1)
CT1F-CT1-CT13	17(1)	C7-C5-C3	120,8(1)
CT1B-CT1-CT13	124(1)	C6-C5-C3	121,5(1)
CT1E-CT1-CT13	104(1)	C7' -C6-C5	121,0(1)
CT11-CT1-CT13	110,8(5)	C5-C7-C6'	121,3(1)
CT1F-CT1-C4	110,8(7)		

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atom werden durch folgende Symmetrieoperation erzeugt; -x+1,-y+1,-z

Tab.IX.18.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **23** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	29(1)	26(1)	27(1)	4(1)	-2(1)	-6(1)
C1	31(1)	30(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	-7(1)
Si1	41(1)	34(1)	34(1)	5(1)	-4(1)	-16(1)
C11	68(1)	50(1)	52(1)	19(1)	-11(1)	-31(1)
C12	49(1)	61(1)	70(1)	10(1)	-16(1)	-28(1)
C13	80(1)	49(1)	54(1)	-10(1)	7(1)	-34(1)
Si2	36(1)	38(1)	36(1)	8(1)	-10(1)	-9(1)
C21	45(1)	51(1)	52(1)	12(1)	-11(1)	-1(1)

C22	66(1)	67(1)	38(1)	3(1)	-17(1)	-15(1)
C23	46(1)	59(1)	80(1)	16(1)	-23(1)	-23(1)
C2	33(1)	27(1)	31(1)	4(1)	-3(1)	-6(1)
Si3	35(1)	39(1)	43(1)	-4(1)	-9(1)	-7(1)
C31	56(1)	59(1)	55(1)	-13(1)	-10(1)	-21(1)
C32	80(1)	60(1)	80(1)	6(1)	-48(1)	-4(1)
C33	45(1)	70(1)	75(1)	-20(1)	11(1)	-22(1)
Si4	41(1)	29(1)	43(1)	-3(1)	-9(1)	-7(1)
C41	54(1)	34(1)	68(1)	-9(1)	-13(1)	-5(1)
C42	79(1)	55(1)	41(1)	-7(1)	-8(1)	-11(1)
C43	54(1)	43(1)	88(1)	-1(1)	-23(1)	-18(1)
CT1	40(1)	34(1)	41(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
CT11	52(7)	55(4)	43(3)	11(3)	14(3)	14(3)
CT12	62(3)	23(2)	86(6)	-8(3)	25(4)	-7(2)
CT13	37(3)	150(9)	38(5)	-15(5)	2(3)	-30(4)
CT1A	52(7)	56(5)	76(8)	14(5)	30(5)	6(4)
CT1B	85(9)	86(11)	87(10)	-48(8)	31(7)	-47(9)
CT1C	41(6)	182(16)	62(7)	22(8)	18(4)	38(8)
CT1D	39(8)	91(8)	49(5)	-31(5)	11(4)	12(5)
CT1E	105(12)	90(12)	89(11)	-32(9)	42(9)	33(8)
CT1F	45(5)	99(8)	41(9)	-36(8)	8(5)	-7(6)
C3	35(1)	32(1)	29(1)	6(1)	0(1)	-7(1)
C4	38(1)	33(1)	33(1)	6(1)	0(1)	-7(1)
C5	30(1)	29(1)	28(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
C6	41(1)	38(1)	33(1)	5(1)	-4(1)	-17(1)
C7	37(1)	42(1)	29(1)	7(1)	-6(1)	-12(1)

Tab.IX.18.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **23**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	Y	z	U(eq)
H1	2001	3250	3744	36
H11A	1665	-209	4220	65
H11B	1605	920	4781	65
H11C	3192	43	4316	65
H12A	-280	2459	2727	69
H12B	-632	2475	3757	69
H12C	-499	1296	3227	69
H13A	2435	-221	2250	72
H13B	4005	-29	2326	72
H13C	2898	865	1764	72
H21A	6774	685	3934	63
H21B	6388	783	2982	63
H21C	5479	190	3724	63
H22A	3399	1876	5296	69
H22B	3190	3285	5262	69
H22C	4777	2349	5382	69
H23A	4843	4323	3731	71
H23B	5945	3452	2970	71
H23C	6377	3365	3911	71
H2	2274	5720	1736	38
H31A	950	4140	687	67
H31B	-662	4023	1101	67
H31C	787	3338	1519	67
H32A	-1241	7524	1656	88
H32B	-1808	6698	1096	88
H32C	-179	6856	799	88
H33A	-1080	4743	3310	77
H33B	-2394	5240	2754	77
H33C	-1869	6160	3251	77
H41A	361	8426	2435	64

H41B	216	8679	3441	64
H41C	-822	8000	3119	64
H42A	293	5905	4336	72
H42B	1187	6713	4656	72
H42C	2060	5351	4346	72
H43A	4372	6178	3002	72
H43B	3526	7532	3343	72
H43C	3771	7209	2340	72
HT1A	8175	1199	-624	72
HT1B	7347	2550	-275	72
HT1C	6387	1761	-546	72
HT1D	6226	-88	286	76
HT1E	6929	-402	1147	76
HT1F	8014	-546	233	76
HT1G	8311	865	1648	91
HT1H	8443	2056	1156	91
HT1I	9349	763	720	91
HT1J	8689	1460	-393	87
HT1K	8018	2636	216	87
HT1L	7053	2373	-445	87
HT1M	7748	-231	-70	102
HT1N	6008	504	-44	102
HT1O	6538	-258	769	102
HT1P	8026	296	1710	139
HT1Q	8466	1505	1532	139
HT1R	9296	354	911	139
HT1S	7726	1214	-731	82
HT1T	6749	2542	-385	82
HT1U	5937	1549	-457	82
HT1V	5914	26	721	140
HT1W	7259	-337	1262	140
HT1\$	7622	-484	236	140
HT1\$	8419	1298	1453	79
HT1	8275	2338	757	79
HT1M	9248	981	477	79
H4	5303	1521	1754	44
H6	3600	3692	-212	44
H7	6140	4827	1249	43

Tab.IX.19.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **24**.

Kristalldaten	
Formel	$\text{C}_{82}\text{H}_{146}\text{Al}_4\text{Li}_2\text{Si}_8$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe ^[74]	$P \bar{1}$
Z	1
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[\text{g}/\text{cm}^3]$	0,924
a [pm]	1427,73(9)
b [pm]	1547,38(9)
c [pm]	1559,88(9)
α [°]	119,168(4)
β [°]	96,979(5)
γ [°]	109,658(5)
V $[10^{-30} \text{ m}^3]$	2657,5(3)
μ $[10^2 \text{ m}^{-1}]$	16,7

ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,28 x 0,22 x 0,12
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo _{Kα} ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,8 < 2Θ < 52,3
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-17 ≤ h ≤ 17 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19
symmetrieunabhängige Reflexe	38552
Messwerte	10554
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	463
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o (F > 4\sigma(F))$	0,0615
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1688
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,760
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,977

Tab.IX.19.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **24** (außer Wasserstoff). CH = C-Atome von *n*-Hexan

	X	y	z	U(eq)
Al1	5888(1)	1111(1)	3620(1)	29(1)
Al2	5694(1)	-1568(1)	5216(1)	30(1)
C1	6971(2)	2014(2)	3324(2)	38(1)
Si11	7348(1)	3528(1)	4048(1)	52(1)
C111	7491(5)	4150(3)	5460(3)	96(2)
C112	6321(3)	3750(3)	3442(3)	67(1)
C113	8604(3)	4369(4)	3987(4)	93(2)
Si12	8085(1)	1634(1)	3324(1)	55(1)
C121	7578(3)	108(3)	2719(3)	63(1)
C122	9012(3)	2400(4)	4695(4)	83(1)
C123	8848(4)	1928(5)	2522(5)	98(2)
C2	7071(2)	-1215(2)	6074(2)	38(1)
Si21	8133(1)	-968(1)	5527(1)	74(1)
C211	8097(5)	118(5)	5220(5)	53(2)
C212	8126(7)	-2111(6)	4440(6)	66(2)
C213	9476(6)	-12(8)	6669(8)	67(3)
C21A	7880(10)	-622(10)	4582(9)	111(4)
C21B	8013(9)	-2546(8)	4548(8)	88(3)
C21C	9482(7)	-247(8)	6352(8)	71(3)
Si22	6966(1)	-2064(1)	6626(1)	43(1)
C221	5993(3)	-3554(3)	5628(3)	62(1)
C222	6547(3)	-1477(3)	7794(3)	61(1)
C223	8225(3)	-2085(4)	7083(4)	81(1)
C3	4229(2)	-1276(2)	2547(2)	28(1)
C4	4779(2)	-1647(2)	2981(2)	29(1)
C5	4276(2)	-2459(2)	3163(2)	30(1)
C6	3177(2)	-2882(2)	2931(2)	33(1)
C7	2599(2)	-2522(2)	2509(2)	33(1)
C8	3131(2)	-1705(2)	2333(2)	31(1)
C31	4821(2)	-402(2)	2388(2)	29(1)
C32	4778(2)	-601(2)	1442(2)	35(1)
C33	4248(2)	-1651(2)	328(2)	43(1)

C331	3924(4)	-2724(3)	247(3)	85(2)
C332	5046(4)	-1569(4)	-227(3)	90(2)
C333	3292(5)	-1659(5)	-212(4)	118(2)
C51	4938(2)	-2746(2)	3693(2)	33(1)
C52	5085(2)	-3656(2)	3199(2)	43(1)
C53	4703(3)	-4621(3)	2063(2)	58(1)
C531	3908(4)	-4676(3)	1290(3)	83(1)
C532	4235(6)	-5686(3)	2030(4)	118(2)
C533	5662(5)	-4587(6)	1739(4)	132(3)
C71	1463(2)	-2992(2)	2246(2)	40(1)
C72	518(2)	-3422(2)	2009(2)	46(1)
C73	-649(2)	-3944(3)	1718(3)	56(1)
C731	-1155(3)	-4782(4)	550(3)	81(1)
C732	-1025(3)	-3039(4)	2007(5)	97(2)
C733	-965(3)	-4461(4)	2315(4)	87(1)
Li	6109(4)	951(4)	5657(4)	45(1)
CH1	679(12)	375(1)	159(1)	129(4)
CH2	-23(2)	297(2)	64(2)	22(1)
CH3	-46(2)	180(2)	-27(2)	22(1)
CH4	63(2)	197(2)	28(2)	198(8)
CH5	93(2)	119(2)	-31(2)	192(8)
CH6	178(2)	106(2)	-17(2)	189(8)

Tab.IX.19.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **24**. CH = C-Atome von *n*-Hexan

Bindungslänge			
Al1-C1	197,7(2)	C6-Li`	241,0(5)
Al1-C31	200,0(2)	C7-C8	141,3(3)
Al2-C2	196,9(3)	C7-C71	144,3(3)
Al2-C51	199,1(3)	C7-Li`	253,4(5)
C1-Si11	186,4(3)	C8-Li`	267,0(5)
C1-Si12	187,3(3)	C31-C32	134,1(3)
Si11-C112	186,7(4)	C32-C33	152,8(3)
Si11-C111	187,2(4)	C33-C331	150,0(4)
Si11-C113	187,5(4)	C33-C333	150,8(5)
Si12-C121	187,1(4)	C33-C332	152,0(5)
Si12-C123	187,3(4)	C51-C52	134,2(4)
Si12-C122	187,5(4)	C52-C53	151,8(4)
C2-Si21	184,8(3)	C53-C531	150,0(5)
C2-Si22	186,9(3)	C53-C533	150,9(7)
Si21-C212	175,1(7)	C53-C532	152,8(6)
Si21-C21C	177,9(8)	C71-C72	119,7(4)
Si21-C21A	183(1)	C72-C73	147,9(4)
Si21-C213	193,2(8)	C73-C731	150,7(5)
Si21-C211	197,2(6)	C73-C733	151,5(5)
Si21-C21B	208,4(9)	C73-C732	155,0(6)
Si22-C221	186,8(3)	Li-C6`	241,0(5)
Si22-C223	186,9(4)	Li-C5`	246,1(5)
Si22-C222	187,5(3)	Li-C7`	253,4(5)
C3-C4	139,8(3)	Li-C4`	257,4(5)
C3-C8	140,1(3)	Li-C8`	267,0(5)
C3-C31	148,8(3)	Li-C3`	273,0(5)
C3-Li`	273,0(5)	CH1-CH2	144(2)
C4-C5	140,2(3)	CH2-CH3	155(2)
C4-Li`	257,4(5)	CH3-CH4	157(2)
C5-C6	140,0(3)	CH4-CH5	136(2)
C5-C51	149,3(3)	CH5-CH6	130(2)
C5-Li`	246,1(5)		
C6-C7	140,0(4)		

Bindungswinkel			
C1-Al1-C31	116,2(1)	C6-C5-Li`	71,3(2)
C2-Al2-C51	126,4(1)	C4-C5-Li`	78,3(2)
Si11-C1-Si12	116,6(1)	C51-C5-Li`	115,0(2)
Si11-C1-Al1	117,2(2)	C7-C6-C5	120,8(2)
Si12-C1-Al1	108,1(1)	C7-C6-Li`	78,4(2)
C1-Si11-C112	110,0(1)	C5-C6-Li`	75,3(2)
C1-Si11-C111	111,9(2)	C6-C7-C8	119,7(2)
C112-Si11-C111	108,5(2)	C6-C7-C71	120,1(2)
C1-Si11-C113	113,7(2)	C8-C7-C71	120,2(2)
C112-Si11-C113	104,1(2)	C6-C7-Li`	68,7(2)
C111-Si11-C113	108,1(2)	C8-C7-Li`	79,6(2)
C121-Si12-C123	105,3(2)	C71-C7-Li`	123,1(2)
C121-Si12-C1	111,2(1)	C3-C8-C7	120,5(2)
C123-Si12-C1	112,0(2)	C3-C8-Li`	77,3(2)
C121-Si12-C122	108,1(2)	C7-C8-Li`	68,9(2)
C123-Si12-C122	109,4(2)	C32-C31-C3	123,4(2)
C1-Si12-C122	110,5(2)	C32-C31-Al1	116,2(2)
Si21-C2-Si22	118,6(1)	C3-C31-Al1	119,8(2)
Si21-C2-Al2	113,4(1)	C31-C32-C33	133,9(2)
Si22-C2-Al2	113,7(1)	C331-C33-C333	109,6(4)
C212-Si21-C21C	101,0(5)	C331-C33-C332	107,8(3)
C212-Si21-C21A	82,1(5)	C333-C33-C332	109,0(4)
C21C-Si21-C21A	114,3(5)	C331-C33-C32	115,2(2)
C212-Si21-C2	118,7(3)	C333-C33-C32	108,3(3)
C21C-Si21-C2	119,5(4)	C332-C33-C32	106,9(2)
C21A-Si21-C2	114,8(4)	C52-C51-C5	124,5(2)
C212-Si21-C213	113,6(4)	C52-C51-Al2	122,4(2)
C21C-Si21-C213	13,2(5)	C5-C51-Al2	112,8(2)
C21A-Si21-C213	118,2(5)	C51-C52-C53	134,0(3)
C2-Si21-C213	108,0(3)	C531-C53-C533	109,3(4)
C212-Si21-C211	110,7(4)	C531-C53-C52	116,7(3)
C21C-Si21-C211	99,6(4)	C533-C53-C52	108,0(3)
C21A-Si21-C211	29,8(4)	C531-C53-C532	109,5(4)
C2-Si21-C211	105,8(2)	C533-C53-C532	106,1(5)
C213-Si21-C211	97,8(3)	C52-C53-C532	106,8(3)
C212-Si21-C21B	20,0(4)	C72-C71-C7	177,5(3)
C21C-Si21-C21B	99,7(5)	C71-C72-C73	179,5(3)
C21A-Si21-C21B	100,8(5)	C72-C73-C731	109,4(3)
C2-Si21-C21B	103,7(3)	C72-C73-C733	109,8(3)
C213-Si21-C21B	110,1(4)	C731-C73-C733	112,2(3)
C211-Si21-C21B	130,1(4)	C72-C73-C732	109,0(3)
C221-Si22-C2	111,0(1)	C731-C73-C732	107,3(4)
C221-Si22-C223	105,2(2)	C733-C73-C732	109,0(4)
C2-Si22-C223	114,9(2)	C6`-Li-C5`	33,4(1)
C221-Si22-C222	110,2(2)	C6`-Li-C7`	32,7(1)
C2-Si22-C222	108,7(2)	C5`-Li-C7`	58,3(1)
C223-Si22-C222	106,5(2)	C6`-Li-C4`	57,4(1)
C4-C3-C8	117,9(2)	C5`-Li-C4`	32,2(1)
C4-C3-C31	119,8(2)	C7`-Li-C4`	65,7(1)
C8-C3-C31	122,2(2)	C6`-Li-C8`	56,9(1)
C4-C3-Li`	68,6(2)	C5`-Li-C8`	66,5(1)
C8-C3-Li`	72,5(2)	C7`-Li-C8`	31,37(9)
C31-C3-Li`	126,8(2)	C4`-Li-C8`	54,4(1)
C3-C4-C5	123,0(2)	C6`-Li-C3`	66,1(1)
C3-C4-Li`	80,9(2)	C5`-Li-C3`	56,3(1)
C5-C4-Li`	69,4(2)	C7`-Li-C3`	55,1(1)
C6-C5-C4	117,9(2)	C4`-Li-C3`	30,39(9)
C6-C5-C51	122,8(2)	C8`-Li-C3`	30,06(9)
C4-C5-C51	119,0(2)	CH1-CH2-CH3	1278(2)

CH2-CH3-CH4 90(1) CH6-CH5-CH4 134(2)
 CH5-CH4-CH3 115(2)
 Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende
 Symmetrieoperation erzeugt: -x+1,-y,-z+1

Tab.IX.19.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **24**
 (außer Wasserstoff). CH = C-Atome von *n*-Hexan

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	27(1)	29(1)	28(1)	16(1)	9(1)	9(1)
Al2	32(1)	31(1)	29(1)	17(1)	10(1)	16(1)
C1	29(1)	42(1)	36(1)	26(1)	6(1)	7(1)
Si11	55(1)	37(1)	41(1)	25(1)	4(1)	-1(1)
C111	149(4)	45(2)	43(2)	21(2)	9(2)	8(2)
C112	84(3)	51(2)	68(2)	34(2)	27(2)	32(2)
C113	65(2)	77(3)	119(4)	75(3)	6(2)	-8(2)
Si12	31(1)	81(1)	72(1)	58(1)	21(1)	22(1)
C121	52(2)	88(2)	76(2)	54(2)	32(2)	45(2)
C122	40(2)	93(3)	102(3)	67(3)	-6(2)	8(2)
C123	71(3)	158(5)	147(5)	122(4)	73(3)	67(3)
C2	36(1)	42(1)	39(1)	24(1)	11(1)	20(1)
Si21	43(1)	137(1)	85(1)	84(1)	33(1)	47(1)
Si22	49(1)	48(1)	40(1)	28(1)	12(1)	28(1)
C221	85(2)	45(2)	58(2)	31(2)	22(2)	30(2)
C222	80(2)	64(2)	42(2)	31(2)	21(2)	33(2)
C223	78(3)	110(3)	94(3)	72(3)	25(2)	60(3)
C3	30(1)	25(1)	22(1)	11(1)	7(1)	10(1)
C4	28(1)	30(1)	26(1)	15(1)	10(1)	13(1)
C5	36(1)	28(1)	24(1)	13(1)	9(1)	14(1)
C6	35(1)	29(1)	28(1)	16(1)	9(1)	9(1)
C7	28(1)	32(1)	27(1)	13(1)	7(1)	8(1)
C8	29(1)	33(1)	27(1)	16(1)	7(1)	13(1)
C31	27(1)	30(1)	30(1)	18(1)	8(1)	12(1)
C32	38(1)	30(1)	31(1)	17(1)	9(1)	10(1)
C33	52(2)	37(1)	28(1)	16(1)	9(1)	11(1)
C331	148(4)	34(2)	38(2)	13(1)	35(2)	19(2)
C332	97(3)	68(2)	47(2)	10(2)	36(2)	9(2)
C333	121(4)	105(4)	53(2)	3(2)	-30(3)	62(3)
C51	39(1)	33(1)	31(1)	20(1)	13(1)	17(1)
C52	58(2)	41(1)	33(1)	20(1)	13(1)	27(1)
C53	87(2)	45(2)	39(2)	15(1)	14(2)	41(2)
C531	138(4)	64(2)	32(2)	11(2)	8(2)	65(3)
C532	191(6)	49(2)	68(3)	21(2)	-6(3)	43(3)
C533	121(4)	137(5)	66(3)	1(3)	39(3)	71(4)
C71	33(1)	43(1)	35(1)	22(1)	10(1)	10(1)
C72	34(1)	52(2)	38(1)	25(1)	10(1)	9(1)
C73	30(1)	68(2)	49(2)	31(2)	10(1)	5(1)
C731	38(2)	98(3)	57(2)	34(2)	4(2)	1(2)
C732	59(2)	110(4)	138(5)	74(4)	49(3)	42(2)
C733	49(2)	116(3)	83(3)	69(3)	18(2)	4(2)
Li	61(3)	30(2)	37(2)	17(2)	19(2)	18(2)

Tab.IX.19.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der
 Wasserstoffatome von **24**.

	X	Y	Z	U(eq)
H11	6642	1728	2605	45
H11A	6813	3832	5511	115
H11B	7752	4940	5821	115
H11C	7981	3997	5770	115
H11D	6332	3565	2761	80

H11E	6468	4516	3875	80
H11F	5634	3285	3377	80
H11G	9189	4346	4334	112
H11H	8722	5126	4326	112
H11I	8546	4066	3268	112
H12A	7206	-92	3118	75
H12B	8163	-66	2716	75
H12C	7104	-300	2014	75
H12D	9295	3187	5015	100
H12E	9581	2202	4680	100
H12F	8633	2205	5092	100
H12G	8378	1520	1815	117
H12H	9398	1705	2528	117
H12I	9157	2710	2813	117
H21	7282	-487	6683	46
H21A	8648	293	4949	63
H21B	8205	783	5851	63
H21C	7421	-194	4712	63
H21D	8805	-1895	4358	79
H21E	7587	-2364	3823	79
H21F	7982	-2700	4542	79
H21G	9728	-457	6793	80
H21H	9385	490	7289	80
H21I	9981	405	6493	80
H21J	8505	-404	4412	134
H21K	7697	-20	4881	134
H21L	7304	-1260	3957	134
H21M	7421	-2964	3911	105
H21N	7910	-2924	4893	105
H21O	8652	-2477	4389	105
H21P	9592	-610	6680	85
H21Q	9652	506	6879	85
H21R	9932	-249	5941	85
H22A	5329	-3600	5345	74
H22B	5892	-3955	5950	74
H22C	6259	-3871	5075	74
H22D	7083	-733	8326	73
H22E	6455	-1930	8062	73
H22F	5890	-1468	7592	73
H22G	8495	-2337	6520	98
H22H	8089	-2581	7306	98
H22I	8738	-1349	7659	98
H4	5535	-1331	3162	35
H6	2815	-3426	3064	40
H8	2738	-1440	2065	37
H32	5164	60	1471	42
H33A	3668	-3330	-475	101
H33B	3373	-2829	536	101
H33C	4525	-2699	628	101
H33D	5639	-1609	86	108
H33E	5288	-875	-163	108
H33F	4716	-2172	-954	108
H33G	3003	-2259	-940	141
H33H	3497	-966	-147	141
H33I	2766	-1756	107	141
H52	5529	-3709	3667	52
H53A	3298	-4697	1495	99
H53B	3698	-5335	608	99
H53C	4220	-4032	1274	99
H53D	4745	-5652	2524	142

H53E	4064	-6315	1339	142
H53F	3605	-5762	2207	142
H53G	5997	-3920	1764	159
H53H	5445	-5223	1040	159
H53I	6153	-4597	2209	159
H73A	-895	-4433	203	97
H73B	-1910	-5063	352	97
H73C	-981	-5385	351	97
H73D	-698	-2477	2746	117
H73E	-1782	-3371	1823	117
H73F	-828	-2707	1632	117
H73G	-753	-5037	2124	105
H73H	-1720	-4772	2145	105
H73I	-622	-3901	3053	105
H1	518(2)	180(2)	416(2)	33(7)
H2	635(2)	104(2)	454(2)	41(8)
H3	562(2)	-53(2)	529(2)	31(7)

Tab.IX.20.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **25**.

Kristalldaten	
Formel	C ₂₈ H ₅₆ Al ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	P2 ₁ /c
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. [g/cm ³]	0,949
a [pm]	880,66(6)
b [pm]	1871,8(1)
c [pm]	1902,0(1)
α [°]	90
β [°]	94,638(5)
γ [°]	90
V [10 ⁻³⁰ m ³]	3125,2(3)
μ [10 ² m ⁻¹]	10,4
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,25 x 0,21 x 0,09
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K _α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	3,6 < 2θ < 52,41
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-10 ≤ h ≤ 10 -23 ≤ k ≤ 23 -23 ≤ l ≤ 23
symmetrieunabhängige Reflexe	28839
Messwerte	6252
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	359
R = $\sum F_0 - F_c / \sum F_0 $ (F > 4σ(F))	0,0521
wR ² = $\{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1325

Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m^3]	0,261
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m^3]	-0,265

Tab.IX.20.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Atome von **25** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	3046(1)	3849(1)	1633(1)	38(1)
Al2	2571(1)	3665(1)	3303(1)	39(1)
C1	3413(3)	4930(1)	2008(1)	45(1)
C2	2642(2)	4920(1)	2535(1)	41(1)
C3	1857(3)	4694(1)	3085(1)	43(1)
C4	974(3)	5007(1)	3536(1)	49(1)
CT1	4227(3)	5508(1)	1614(2)	66(1)
CT11	563(3)	568(2)	211(1)	18(1)
CT12	485(3)	517(1)	960(9)	122(7)
CT13	332(3)	616(1)	139(2)	152(9)
CT1A	514(2)	5970(9)	2160(7)	125(5)
CT1B	519(2)	5226(7)	1062(7)	82(3)
CT1C	295(1)	5984(5)	1238(5)	77(3)
CT2	613(3)	5785(1)	3629(1)	58(1)
CT21	144(2)	6229(6)	3111(8)	76(4)
CT22	-108(1)	5906(8)	342(2)	121(7)
CT23	128(3)	595(1)	4372(8)	138(8)
CT2A	80(2)	6220(6)	2965(6)	128(6)
CT2B	-1009(9)	5826(5)	3868(7)	85(3)
CT2C	165(1)	6110(6)	4220(6)	81(3)
CT3	940(3)	2982(1)	3532(1)	48(1)
CT31	1495(3)	2222(1)	3401(2)	82(1)
CT32	-511(3)	3103(2)	3060(2)	67(1)
CT33	529(5)	3027(2)	4288(2)	95(1)
CT4	4524(3)	3741(1)	3919(1)	52(1)
CT41	5623(3)	4306(2)	3674(2)	65(1)
CT42	5370(3)	3027(2)	3990(2)	68(1)
CT43	4092(3)	3972(2)	4653(2)	75(1)
CT5	4794(3)	3245(1)	1355(1)	50(1)
CT51	6207(3)	3331(2)	1858(2)	71(1)
CT52	4233(4)	2471(2)	1430(2)	83(1)
CT53	5250(4)	3335(2)	606(2)	81(1)
CT6	1077(3)	3875(1)	1024(1)	47(1)
CT61	-107(3)	4372(1)	1315(2)	58(1)
CT62	387(3)	3124(1)	962(2)	66(1)
CT63	1335(3)	4129(2)	276(1)	68(1)

Tab.IX.20.3 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **25** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	41(1)	37(1)	37(1)	0(1)	5(1)	0(1)
Al2	44(1)	36(1)	36(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C1	54(1)	40(1)	43(1)	2(1)	5(1)	-7(1)
C2	53(1)	25(1)	45(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
C3	48(1)	40(1)	40(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C4	55(1)	46(1)	45(1)	2(1)	8(1)	9(1)
CT1	88(2)	52(2)	60(2)	3(1)	20(2)	-26(1)
CT11	23(2)	17(2)	13(1)	1(1)	1(1)	-15(2)
CT12	17(2)	12(1)	68(9)	9(7)	52(9)	-9(1)
CT13	21(2)	25(6)	23(2)	9(8)	10(1)	-27(8)
CT1A	17(1)	121(9)	73(5)	7(5)	-7(6)	-116(8)
CT1B	82(5)	67(5)	102(7)	17(4)	40(5)	-1(5)
CT1C	122(6)	31(3)	79(5)	22(3)	24(4)	-10(3)

CT2	64(2)	47(1)	61(2)	-7(1)	5(1)	14(1)
CT21	95(8)	18(4)	117(9)	1(4)	17(6)	11(4)
CT22	62(6)	74(6)	23(2)	5(1)	1(1)	16(5)
CT23	28(2)	58(9)	72(8)	-34(7)	1(1)	5(1)
CT2A	23(2)	75(6)	79(6)	22(4)	34(8)	85(8)
CT2B	62(3)	59(4)	134(7)	-24(4)	0(4)	23(3)
CT2C	82(4)	60(5)	98(6)	-14(4)	-6(4)	7(3)
CT3	53(1)	47(1)	43(1)	5(1)	8(1)	-1(1)
CT31	67(2)	45(1)	133(3)	4(2)	8(2)	-2(1)
CT32	52(2)	72(2)	78(2)	17(2)	4(1)	-9(1)
CT33	124(3)	107(3)	58(2)	5(2)	28(2)	-49(2)
CT4	51(1)	57(1)	47(1)	1(1)	2(1)	3(1)
CT41	58(2)	72(2)	63(2)	2(1)	-7(1)	-10(1)
CT42	56(2)	73(2)	73(2)	15(2)	-4(1)	11(1)
CT43	66(2)	110(3)	48(2)	-9(2)	-3(1)	-3(2)
CT5	46(1)	56(1)	48(1)	-2(1)	7(1)	6(1)
CT51	52(2)	99(2)	62(2)	-4(2)	5(1)	18(1)
CT52	72(2)	52(2)	127(3)	-11(2)	20(2)	14(1)
CT53	87(2)	106(3)	53(2)	-4(2)	20(2)	34(2)
CT6	48(1)	50(1)	43(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
CT61	48(1)	64(2)	62(2)	0(1)	-1(1)	7(1)
CT62	61(2)	61(2)	74(2)	-13(1)	-4(1)	-11(1)
CT63	63(2)	92(2)	48(2)	11(1)	-2(1)	5(1)

Tab.IX.20.4 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **25**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
H1	287(2)	347(1)	245(1)	44(6)
H2	50(3)	473(1)	389(2)	60(7)
HT1A	5307	5873	2550	216
HT1B	6247	6031	1902	216
HT1C	6215	5257	2215	216
HT1D	5454	4762	1097	147
HT1E	5476	5518	742	147
HT1F	4022	5035	631	147
HT1G	2475	6037	1067	182
HT1H	3960	6500	1170	182
HT1I	2943	6388	1801	182
HT1J	4462	6177	2475	150
HT1K	5646	6343	1925	150
HT1L	5882	5680	2424	150
HT1M	6008	4942	1283	98
HT1N	5616	5619	817	98
HT1O	4583	4937	732	98
HT1P	2376	5707	886	92
HT1Q	3413	6383	1018	92
HT1R	2294	6155	1578	92
HT2A	2526	6194	3228	91
HT2B	1136	6719	3138	91
HT2C	1206	6053	2641	91
HT2D	-1298	5812	2932	146
HT2E	-1338	6392	3525	146
HT2F	-1669	5590	3695	146
HT2G	821	5650	4702	166
HT2H	1067	6445	4480	166
HT2I	2357	5880	4405	166
HT2J	1778	6128	2800	154
HT2K	706	6719	3070	154
HT2L	16	6088	2607	154
HT2M	-1715	5633	3507	102

HT2N	-1263	6316	3953	102
HT2O	-1061	5556	4294	102
HT2P	1570	5841	4645	97
HT2Q	1356	6596	4293	97
HT2R	2686	6097	4094	97
HT3A	2382	2123	3712	98
HT3B	1746	2179	2920	98
HT3C	706	1888	3487	98
HT3D	-1245	2743	3153	81
HT3E	-289	3077	2575	81
HT3F	-917	3566	3153	81
HT3G	156	3497	4380	114
HT3H	1416	2930	4601	114
HT3I	-246	2681	4364	114
HT4A	5126	4763	3649	78
HT4B	5925	4180	3216	78
HT4C	6508	4331	4003	78
HT4D	6263	3080	4309	82
HT4E	5662	2881	3536	82
HT4F	4715	2672	4168	82
HT4G	5001	4050	4956	90
HT4H	3493	3604	4848	90
HT4I	3511	4406	4612	90
HT5A	6967	2995	1739	85
HT5B	5952	3245	2332	85
HT5C	6594	3808	1823	85
HT5D	5030	2146	1330	100
HT5E	3360	2391	1103	100
HT5F	3959	2395	1902	100
HT5G	5608	3814	544	97
HT5H	4383	3247	278	97
HT5I	6045	3003	523	97
HT6A	-1026	4363	1008	70
HT6B	287	4851	1343	70
HT6C	-322	4214	1777	70
HT6D	-548	3140	665	79
HT6E	187	2955	1422	79
HT6F	1089	2807	759	79
HT6G	2034	3813	70	81
HT6H	1750	4604	296	81
HT6I	382	4130	-8	81

Tab.IX.21.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **26**.

Kristalldaten	
Formel	C ₆₀ H ₉₃ Al ₃
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe ^[74]	P6 ₃ /m
Z	4
Messtemperatur [K]	293
Dichte ber. [g/cm ³]	0,984
a [pm]	2803,53(9)
b [pm]	2803,53(9)
c [pm]	4438,70(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120

V [10^{-30} m ³]	30213(7)
μ [10^2 m ⁻¹]	11,7
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,24 x 0,16 x 0,1
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K α ; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	2,48 < 2 Θ < 42
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-28 ≤ h ≤ 28 -28 ≤ k ≤ 28 -44 ≤ l ≤ 44
symmetrieunabhängige Reflexe	122385
Messwerte	11000
Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren	
Zahl der verfeinerten Parameter	1110
R = $\Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ (F > 4 σ (F))	0,1926
wR ² = $\{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,2701
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	1,750
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,363

Tab.IX.21.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **26** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
Al1	78(1)	3838(1)	5496(1)	53(1)
Al2	2777(1)	5179(1)	5482(1)	67(1)
Al3	1394(1)	2454(1)	5502(1)	54(1)
C01	324(3)	3709(3)	5105(2)	48(2)
C011	-39(3)	3559(3)	4875(2)	53(2)
C012	-8(3)	3435(3)	4544(2)	52(2)
C013	-60(4)	2871(4)	4514(2)	82(3)
C014	536(4)	3858(4)	4400(2)	72(3)
C015	-482(4)	3440(4)	4378(2)	83(3)
C02	2377(3)	4910(3)	5104(2)	56(2)
C021	2562(3)	5262(4)	4870(2)	60(2)
C022	2390(3)	5226(3)	4534(2)	55(2)
C023	2898(3)	5659(3)	4365(2)	64(2)
C024	2220(4)	4659(3)	4407(2)	67(2)
C025	1926(3)	5358(3)	4505(2)	69(2)
C03	1522(3)	2849(3)	5119(2)	52(2)
C031	1708(3)	2655(3)	4898(2)	56(2)
C032	1865(3)	2827(4)	4565(2)	56(2)
C033	2429(3)	3333(4)	4542(2)	73(3)
C034	1450(3)	2946(4)	4409(2)	65(2)
C035	1881(4)	2346(4)	4407(2)	78(3)
C04	347(3)	3697(3)	5873(2)	48(2)
C041	-8(3)	3526(3)	6104(2)	47(2)
C042	22(3)	3380(3)	6432(2)	48(2)
C043	-159(3)	2766(3)	6448(2)	64(2)
C044	-380(3)	3489(4)	6611(2)	65(2)
C045	599(3)	3722(4)	6567(2)	61(2)
C05	2401(3)	4921(3)	5869(2)	58(2)
C051	2601(3)	5278(4)	6102(2)	64(2)

C052	2423(4)	5245(3)	6428(2)	61(2)
C053	2924(4)	5662(4)	6615(2)	76(3)
C054	2198(4)	4668(3)	6565(2)	70(3)
C055	1973(4)	5407(4)	6454(2)	75(3)
C06	1559(3)	2859(3)	5881(2)	50(2)
C061	1734(3)	2661(4)	6109(2)	59(2)
C062	1912(4)	2860(4)	6435(2)	63(2)
C063	1796(4)	2356(4)	6619(2)	88(3)
C064	2521(4)	3288(4)	6444(2)	80(3)
C065	1580(4)	3103(4)	6575(2)	74(3)
CT1	-394(3)	4176(3)	5515(2)	57(2)
CT11	-373(8)	4489(7)	5246(3)	189(9)
CT12	-281(7)	4534(6)	5804(3)	146(6)
CT13	-989(5)	3773(6)	5567(4)	156(7)
CT2	3590(3)	5658(3)	5470(2)	62(2)
CT21	3842(5)	5598(8)	5181(2)	208(10)
CT22	3859(5)	5534(5)	5723(3)	136(5)
CT23	3772(4)	6241(4)	5486(4)	163(7)
CT3	1085(3)	1642(3)	5501(2)	55(2)
CT31	1537(3)	1485(3)	5505(2)	69(2)
CT32	714(4)	1375(4)	5227(2)	75(3)
CT33	725(4)	1381(4)	5778(2)	77(3)
C11	879(3)	3762(3)	5083(2)	46(2)
C12	947(3)	3302(3)	5088(1)	46(2)
C13	1463(3)	3345(3)	5090(2)	48(2)
C14	1926(3)	3877(4)	5095(2)	50(2)
C15	1875(3)	4351(3)	5083(2)	51(2)
C16	1350(3)	4283(3)	5082(2)	47(2)
C21	909(3)	3761(3)	5890(2)	44(2)
C22	983(3)	3304(3)	5892(2)	52(2)
C23	1496(3)	3353(3)	5898(2)	47(2)
C24	1962(3)	3889(4)	5892(2)	50(2)
C25	1907(3)	4360(3)	5890(2)	50(2)
C26	1383(3)	4291(3)	5884(2)	47(2)
A14	6(2)	1350(2)	7500	50(2)
C07	-146(6)	959(5)	7114(3)	47(3)
CT4	488(9)	2144(7)	7500	76(5)
CT41	370(8)	2462(5)	7243(3)	138(8)
CT42	1043(8)	2178(10)	7500	118(8)
A14A	-945(4)	619(4)	7500	44(2)
C07A	-598(10)	607(10)	7111(4)	45(6)
CT4A	2377(16)	1583(16)	7500	49(9)
CT4B	2470(20)	1840(20)	7192(13)	80(16)
CT4C	2580(20)	1280(20)	7500	31(10)
C071	-415(6)	1074(5)	6888(2)	118(5)
C072	-453(4)	974(4)	6563(2)	59(2)
C073	-347(6)	564(5)	6430(2)	128(5)
C074	-845(8)	1108(7)	6414(3)	175(7)
C075	41(10)	1527(6)	6460(5)	251(13)
C31	-123(7)	422(6)	7098(2)	72(3)
C32	406(6)	529(4)	7098(2)	78(3)
A15	3470(2)	2391(2)	7500	49(2)
C08	3840(6)	2676(6)	7109(3)	46(3)
A16	6206(3)	4704(2)	7500	60(2)
C09	5840(6)	4390(5)	7114(3)	56(4)
A17	3703(2)	4396(3)	7500	74(2)
C10	4048(5)	4447(7)	7112(4)	77(5)
CT5	2693(10)	1817(11)	7500	67(7)
CT51	2392(11)	1921(12)	7232(6)	53(6)
CT52	2720(17)	1259(17)	7500	101(12)

CT6	6894(17)	5409(9)	7500	141(12)
CT61	7164(6)	5676(7)	7215(3)	88(5)
CT62	7300(20)	5104(17)	7500	270(20)
CT7	2950(7)	4175(11)	7500	87(6)
CT71	2724(6)	4326(10)	7214(4)	137(8)
CT72	2671(9)	3495(11)	7500	128(8)
Al5A	4137(4)	2278(4)	7500	48(3)
C08A	4146(10)	2607(10)	7117(5)	47(6)
Al6A	6143(4)	3828(4)	7500	49(3)
C09A	5911(8)	3977(9)	7113(4)	50(6)
Al7A	4782(4)	5144(4)	7500	55(3)
C10A	4607(11)	4758(11)	7115(6)	70(7)
CT5A	4350(15)	1692(13)	7500	51(9)
CT5B	4217	1385	7223	80
CT5C	4915	2182	7500	80
CT6A	6800(30)	3900(30)	7500	190(20)
CT7A	5272(13)	5962(13)	7500	59(9)
CT7B	5244(12)	6256(12)	7255(6)	96(9)
CT7C	5853(13)	5991(14)	7500	64(9)
C41	4336(6)	3241(4)	7093(2)	78(3)
C42	4919(6)	3477(5)	7097(2)	82(3)
C43	5258(4)	4116(6)	7097(2)	108(5)
C44	4884(8)	4353(5)	7102(2)	91(4)
C45	4362(6)	4094(9)	7097(2)	137(8)
C46	4121(5)	3573(6)	7098(2)	100(5)
C081	3722(4)	2301(4)	6878(2)	94(3)
C082	3802(3)	2366(3)	6550(2)	52(2)
C083	4292(4)	2893(4)	6436(2)	85(3)
C084	3809(4)	1872(4)	6422(2)	88(3)
C085	3286(4)	2349(5)	6431(3)	111(4)
C091	6206(5)	4368(7)	6884(2)	160(7)
C092	6128(4)	4256(4)	6554(2)	74(3)
C093	6651(4)	4708(4)	6406(2)	86(3)
C094	5637(4)	4277(4)	6433(2)	78(3)
C095	6063(5)	3699(4)	6474(3)	133(5)
C101	4114(8)	4782(6)	6892(2)	170(8)
C102	4259(4)	4804(4)	6571(2)	74(3)
C103	4265(4)	4304(4)	6435(2)	92(3)
C104	3826(6)	4888(7)	6414(3)	179(8)
C105	4826(6)	5324(5)	6531(4)	172(7)

Tab.IX.21.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **26**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

Bindungslänge			
Al1-C04	195,3(8)	C02-C021	134(1)
Al1-C01	196,9(8)	C02-C15	149(1)
Al1-CT1	197,8(7)	C021-C022	155(1)
Al2-C02	194,7(8)	C022-C025	152(1)
Al2-C05	195,6(8)	C022-C024	152(1)
Al2-CT2	198,5(8)	C022-C023	152(1)
Al3-C06	195,2(8)	C03-C031	134(1)
Al3-C03	196,2(8)	C03-C13	148(1)
Al3-CT3	199,0(8)	C031-C032	154(1)
C01-C011	135(1)	C032-C033	151(1)
C01-C11	149(1)	C032-C034	152(1)
C011-C012	152(1)	C032-C035	154(1)
C012-C014	152(1)	C04-C041	134(1)
C012-C013	152(1)	C04-C21	149(1)
C012-C015	152(1)	C041-C042	152(1)

C042-C044	153(1)	C32-C31'''	137(1)
C042-C043	153(1)	A15-CT5	196(2)
C042-C045	153(1)	A15-C08`	197(1)
C05-C051	134(1)	A15-C08	197(1)
C05-C25	149(1)	C08-C081	138(2)
C051-C052	151(1)	C08-C41	149(2)
C052-C054	153(1)	A16-C09`	196(1)
C052-C053	154(1)	A16-C09	196(1)
C052-C055	154(1)	A16-CT6	195(3)
C06-C061	135(1)	C09-C43	141(2)
C06-C23	148(1)	C09-C091	147(2)
C061-C062	154(1)	A17-CT7	188(2)
C062-C064	151(1)	A17-C10`	194(1)
C062-C063	152(1)	A17-C10	194(1)
C062-C065	153(1)	C10-C101	130(2)
CT1-CT11	146(1)	C10-C45	162(2)
CT1-CT13	149(1)	CT5-CT52	160(4)
CT1-CT12	155(1)	CT5-CT51`	157(3)
CT2-CT23	145(1)	CT5-CT51	157(3)
CT2-CT22	149(1)	CT6-CT61`	147(2)
CT2-CT21	151(1)	CT6-CT61	147(2)
CT3-CT33	152(1)	CT6-CT62	173(6)
CT3-CT32	153(1)	CT7-CT71`	157(2)
CT3-CT31	153(1)	CT7-CT71	157(2)
C11-C12	139(1)	CT7-CT72	166(4)
C11-C16	139(1)	A15A-C08A`	193(2)
C12-C13	139(1)	A15A-C08A	193(2)
C13-C14	140(1)	A15A-CT5A	201(3)
C14-C15	140(1)	C08A-C081	150(2)
C15-C16	138(1)	C08A-C41	158(3)
C21-C22	139(1)	A16A-CT6A	176(7)
C21-C26	141(1)	A16A-C09A	196(2)
C22-C23	137(1)	A16A-C09A`	196(2)
C23-C24	141(1)	C09A-C091	142(2)
C24-C25	140(1)	A17A-C10A`	195(3)
C25-C26	138(1)	A17A-C10A	195(3)
A14-CT4	194(2)	A17A-CT7A	200(3)
A14-C07	196(1)	C10A-C45	163(3)
A14-C07`	196(1)	C10A-C101	173(3)
C07-C071	138(2)	CT5A-CT5B`	144(2)
C07-C31	153(2)	CT5A-CT5B	144(2)
CT4-CT42	151(3)	CT5A-CT5C	149(3)
CT4-CT41`	158(2)	CT7A-CT7B`	139(3)
CT4-CT41	158(2)	CT7A-CT7B	139(3)
A14A-C07A`	199(2)	CT7A-CT7C	159(4)
A14A-C07A	199(2)	C41-C46	133(2)
A14A-CT4A``	208(4)	C41-C42	142(1)
A14A-CT4C``	251(5)	C42-C43	155(2)
C07A-C071	151(3)	C43-C44	149(2)
C07A-C31	166(2)	C44-C45	126(2)
CT4A-CT4C	123(5)	C45-C46	126(2)
CT4A-CT4B`	151(6)	C081-C082	147(1)
CT4A-CT4B	151(6)	C082-C084	150(1)
CT4A-A14A'''	208(4)	C082-C083	151(1)
C071-C072	146(1)	C082-C085	152(1)
C072-C073	144(1)	C091-C092	149(1)
C072-C074	148(1)	C092-C094	150(1)
C072-C075	154(2)	C092-C095	152(1)
C31-C32	135(1)	C092-C093	152(1)
C31-C32``	137(1)	C101-C102	147(1)

C102-C104	151(2)	C102-C105	153(1)
C102-C103	153(1)		
Bindungswinkel			
C04-A11-C01	120,8(3)	C054-C052-C055	108,4(7)
C04-A11-CT1	118,7(3)	C053-C052-C055	107,9(7)
C01-A11-CT1	120,3(3)	C061-C06-C23	125,5(7)
C02-A12-C05	121,0(3)	C061-C06-A13	115,6(6)
C02-A12-CT2	118,8(4)	C23-C06-A13	118,9(5)
C05-A12-CT2	119,9(4)	C06-C061-C062	132,0(8)
C06-A13-C03	119,6(3)	C064-C062-C063	110,6(7)
C06-A13-CT3	120,7(4)	C064-C062-C065	109,3(8)
C03-A13-CT3	119,7(4)	C063-C062-C065	107,5(7)
C011-C01-C11	124,6(7)	C064-C062-C061	110,1(7)
C011-C01-A11	116,4(6)	C063-C062-C061	106,7(8)
C11-C01-A11	119,0(5)	C065-C062-C061	112,5(7)
C01-C011-C012	132,8(7)	CT11-CT1-CT13	105,9(10)
C014-C012-C013	108,0(7)	CT11-CT1-CT12	110,4(9)
C014-C012-C015	109,2(7)	CT13-CT1-CT12	98,8(10)
C013-C012-C015	109,6(7)	CT11-CT1-A11	114,6(7)
C014-C012-C011	112,1(6)	CT13-CT1-A11	113,9(6)
C013-C012-C011	109,6(7)	CT12-CT1-A11	112,0(6)
C015-C012-C011	108,4(7)	CT23-CT2-CT22	106,9(10)
C021-C02-C15	122,4(7)	CT23-CT2-CT21	104,4(11)
C021-C02-A12	116,4(6)	CT22-CT2-CT21	107,2(10)
C15-C02-A12	121,2(6)	CT23-CT2-A12	113,5(7)
C02-C021-C022	134,4(8)	CT22-CT2-A12	111,4(7)
C025-C022-C024	111,3(7)	CT21-CT2-A12	112,9(6)
C025-C022-C023	109,6(7)	CT33-CT3-CT32	106,4(7)
C024-C022-C023	109,1(7)	CT33-CT3-CT31	107,2(7)
C025-C022-C021	109,9(7)	CT32-CT3-CT31	109,1(7)
C024-C022-C021	110,3(7)	CT33-CT3-A13	110,5(6)
C023-C022-C021	106,5(7)	CT32-CT3-A13	111,2(6)
C031-C03-C13	124,2(7)	CT31-CT3-A13	112,3(5)
C031-C03-A13	113,7(6)	C12-C11-C16	118,2(7)
C13-C03-A13	121,9(6)	C12-C11-C01	121,7(7)
C03-C031-C032	132,5(8)	C16-C11-C01	119,9(7)
C033-C032-C034	108,5(7)	C11-C12-C13	122,5(7)
C033-C032-C035	108,3(7)	C12-C13-C14	117,4(7)
C034-C032-C035	110,1(7)	C12-C13-C03	121,2(7)
C033-C032-C031	111,1(6)	C14-C13-C03	121,2(7)
C034-C032-C031	111,9(7)	C13-C14-C15	121,8(7)
C035-C032-C031	106,8(7)	C16-C15-C14	118,1(7)
C041-C04-C21	123,6(7)	C16-C15-C02	121,5(7)
C041-C04-A11	115,7(6)	C14-C15-C02	120,0(8)
C21-C04-A11	120,7(5)	C15-C16-C11	121,9(7)
C04-C041-C042	134,0(7)	C22-C21-C26	118,0(7)
C041-C042-C044	107,3(6)	C22-C21-C04	121,4(7)
C041-C042-C043	108,2(6)	C26-C21-C04	120,4(7)
C044-C042-C043	109,7(7)	C23-C22-C21	122,5(8)
C041-C042-C045	112,9(6)	C22-C23-C24	118,1(7)
C044-C042-C045	108,9(6)	C22-C23-C06	120,9(7)
C043-C042-C045	109,8(7)	C24-C23-C06	120,8(7)
C051-C05-C25	123,8(7)	C25-C24-C23	121,3(7)
C051-C05-A12	116,9(6)	C26-C25-C24	118,6(7)
C25-C05-A12	119,2(5)	C26-C25-C05	120,4(8)
C05-C051-C052	133,0(8)	C24-C25-C05	120,8(7)
C051-C052-C054	113,0(7)	C25-C26-C21	121,4(7)
C051-C052-C053	108,5(7)	CT4-A14-C07	118,2(4)
C054-C052-C053	108,8(7)	CT4-A14-C07'	118,2(4)
C051-C052-C055	110,2(7)	C07-A14-C07'	121,7(8)

C071-C07-C31	119,4(11)	CT51`-CT5-CT51	99(3)
C071-C07-A14	119,5(9)	CT52-CT5-A15	103(2)
C31-C07-A14	118,7(8)	CT51`-CT5-A15	109,2(16)
CT42-CT4-CT41`	117,7(13)	CT51-CT5-A15	109,2(16)
CT42-CT4-CT41	117,7(13)	CT61`-CT6-CT61	118(2)
CT41`-CT4-CT41	92(2)	CT61`-CT6-CT62	87(2)
CT42-CT4-A14	100,1(15)	CT61-CT6-CT62	87(2)
CT41`-CT4-A14	115,0(10)	CT61`-CT6-A16	120,8(12)
CT41-CT4-A14	115,0(10)	CT61-CT6-A16	120,8(12)
C07A`-A14A-C07A	120,4(12)	CT62-CT6-A16	94(2)
C07A`-A14A-CT4A``	119,3(6)	CT71`-CT7-CT71	108(2)
C07A-A14A-CT4A``	119,3(6)	CT71`-CT7-CT72	106,7(14)
C07A`-A14A-CT4C``	112,7(7)	CT71-CT7-CT72	106,7(14)
C07A-A14A-CT4C``	112,7(7)	CT71`-CT7-A17	116,7(9)
CT4A``-A14A-CT4C``	29,2(15)	CT71-CT7-A17	116,7(9)
C071-C07A-C31	105,8(15)	CT72-CT7-A17	100,7(15)
C071-C07A-A14A	120,7(12)	C08A`-A15A-C08A	123,8(16)
C31-C07A-A14A	120,7(12)	C08A`-A15A-CT5A	116,9(9)
CT4C-CT4A-CT4B`	108(3)	C08A-A15A-CT5A	116,9(9)
CT4C-CT4A-CT4B	108(3)	C081-C08A-C41	108,6(17)
CT4B`-CT4A-CT4B	130(5)	C081-C08A-A15A	122,3(14)
CT4C-CT4A-A14A``	95(4)	C41-C08A-A15A	120,8(14)
CT4B`-CT4A-A14A``	105(3)	CT6A-A16A-C09A	114,8(9)
CT4B-CT4A-A14A``	105(3)	CT6A-A16A-C09A`	114,8(9)
C07-C071-C072	131,5(9)	C09A-A16A-C09A`	123,0(14)
C07-C071-C07A	46,7(9)	C091-C09A-A16A	131,8(14)
C072-C071-C07A	121,3(12)	C10A`-A17A-C10A	122,4(16)
C073-C072-C071	122,0(8)	C10A`-A17A-CT7A	118,3(8)
C073-C072-C074	119,4(10)	C10A-A17A-CT7A	118,3(8)
C071-C072-C074	112,4(9)	C45-C10A-C101	97,1(15)
C073-C072-C075	103,9(10)	C45-C10A-A17A	121,6(15)
C071-C072-C075	99,1(11)	C101-C10A-A17A	117,8(14)
C074-C072-C075	91,2(12)	CT5B`-CT5A-CT5B	117(2)
C32-C31-C32``	116,8(10)	CT5B`-CT5A-CT5C	112,9(15)
C32-C31-C07	111,1(16)	CT5B-CT5A-CT5C	112,9(15)
C32``-C31-C07	132,1(16)	CT5B`-CT5A-A15A	113,2(14)
C32-C31-C07A	153,2(17)	CT5B-CT5A-A15A	113,2(14)
C32``-C31-C07A	90,0(16)	CT5C-CT5A-A15A	81,9(14)
C07-C31-C07A	42,1(8)	CT7B`-CT7A-CT7B	103(3)
C31-C32-C31``	123,2(10)	CT7B`-CT7A-CT7C	109(2)
CT5-A15-C08`	118,5(4)	CT7B-CT7A-CT7C	109(2)
CT5-A15-C08	118,5(4)	CT7B`-CT7A-A17A	118,0(19)
C08`-A15-C08	123,0(9)	CT7B-CT7A-A17A	118,0(19)
C081-C08-C41	120,7(11)	CT7C-CT7A-A17A	99(2)
C081-C08-A15	117,8(9)	C46-C41-C42	119,2(10)
C41-C08-A15	119,5(9)	C46-C41-C08	103,5(13)
C09`-A16-C09	121,4(9)	C42-C41-C08	137,1(13)
C09`-A16-CT6	118,9(4)	C46-C41-C08A	139,9(15)
C09-A16-CT6	118,9(4)	C42-C41-C08A	100,6(13)
C43-C09-C091	125,4(11)	C08-C41-C08A	36,5(8)
C43-C09-A16	119,4(9)	C41-C42-C43	115,8(10)
C091-C09-A16	113,9(9)	C09-C43-C44	129,2(15)
CT7-A17-C10`	117,3(5)	C09-C43-C42	120,1(15)
CT7-A17-C10	117,3(5)	C44-C43-C42	110,6(8)
C10`-A17-C10	124,7(10)	C45-C44-C43	127,7(14)
C101-C10-C45	118,7(13)	C44-C45-C46	117,0(19)
C101-C10-A17	127,3(13)	C44-C45-C10	118,4(18)
C45-C10-A17	113,2(11)	C46-C45-C10	124,5(14)
CT52-CT5-CT51`	118,2(17)	C44-C45-C10A	68,9(14)
CT52-CT5-CT51	118,2(17)	C46-C45-C10A	173,3(17)

C10-C45-C10A	49,5(12)	C091-C092-C095	112,0(11)
C45-C46-C41	129,7(15)	C094-C092-C095	108,3(8)
C08-C081-C082	132,6(9)	C091-C092-C093	105,5(8)
C08-C081-C08A	39,0(9)	C094-C092-C093	109,4(8)
C082-C081-C08A	126,8(12)	C095-C092-C093	108,9(9)
C081-C082-C084	109,5(8)	C10-C101-C102	134,0(13)
C081-C082-C083	117,4(7)	C10-C101-C10A	51,0(11)
C084-C082-C083	110,4(7)	C102-C101-C10A	110,5(14)
C081-C082-C085	104,8(8)	C101-C102-C104	103,0(11)
C084-C082-C085	106,8(8)	C101-C102-C103	118,0(9)
C083-C082-C085	107,3(8)	C104-C102-C103	109,7(9)
C09A-C091-C09	52,1(10)	C101-C102-C105	106,5(11)
C09A-C091-C092	125,0(13)	C104-C102-C105	109,2(12)
C09-C091-C092	131,1(12)	C103-C102-C105	110,0(9)
C091-C092-C094	112,5(10)		

Die durch ein Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch folgende Symmetrieeoperation erzeugt: $x, y, -z+3/2$; $-y, x-y, z$; $-x+y, -x, z$

Tab.IX.21.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **26** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	57(2)	67(2)	43(1)	6(1)	3(1)	37(1)
Al2	60(2)	68(2)	41(1)	-1(1)	4(1)	8(1)
Al3	66(2)	67(2)	45(1)	9(1)	4(1)	44(1)
C01	50(5)	58(5)	42(5)	7(4)	2(4)	30(4)
C011	51(5)	53(5)	53(5)	9(4)	9(4)	24(4)
C012	44(5)	52(5)	51(5)	0(4)	-6(4)	18(4)
C013	106(8)	77(7)	47(5)	-10(5)	-19(5)	34(6)
C014	77(7)	82(7)	52(6)	-3(5)	5(5)	35(6)
C015	67(6)	113(8)	57(6)	18(5)	-6(5)	37(6)
C02	50(5)	65(6)	40(5)	-5(4)	6(4)	19(5)
C021	61(6)	62(6)	44(5)	-8(5)	4(4)	22(5)
C022	59(5)	53(5)	44(5)	-2(4)	8(4)	22(4)
C023	78(6)	62(6)	47(5)	1(4)	12(5)	31(5)
C024	83(6)	61(6)	45(5)	-8(4)	-4(4)	28(5)
C025	73(6)	59(5)	63(5)	1(5)	5(5)	24(5)
C03	58(6)	65(6)	44(5)	2(4)	1(4)	38(5)
C031	57(5)	56(6)	58(6)	6(4)	-6(4)	29(5)
C032	62(6)	64(6)	42(5)	0(4)	-7(4)	32(5)
C033	68(6)	91(7)	48(5)	-1(5)	5(5)	30(6)
C034	75(6)	74(6)	47(5)	6(4)	-3(4)	37(5)
C035	109(8)	95(7)	51(6)	-4(5)	12(5)	66(6)
C04	52(5)	56(5)	44(5)	-6(4)	-2(4)	32(5)
C041	39(5)	49(5)	50(5)	-2(4)	-3(4)	20(4)
C042	60(6)	47(5)	38(5)	2(4)	6(4)	28(4)
C043	69(6)	56(6)	63(6)	14(4)	8(5)	29(5)
C044	68(6)	96(7)	41(5)	2(5)	10(4)	48(6)
C045	67(6)	75(6)	45(5)	1(4)	-2(4)	38(5)
C05	46(5)	61(6)	45(5)	-2(4)	-8(4)	11(5)
C051	53(6)	59(6)	58(6)	0(5)	-2(5)	11(5)
C052	62(6)	61(6)	35(5)	0(4)	3(4)	12(5)
C053	73(7)	98(7)	49(6)	-17(5)	-3(5)	38(6)
C054	80(7)	70(7)	45(5)	-5(5)	-1(5)	26(6)
C055	72(7)	77(7)	55(6)	4(5)	7(5)	21(6)
C06	51(5)	64(6)	41(5)	5(4)	5(4)	34(5)
C061	61(6)	75(6)	50(5)	12(4)	13(4)	40(5)
C062	67(6)	91(7)	49(5)	11(5)	0(5)	52(6)
C063	111(9)	115(9)	64(6)	25(6)	3(6)	76(7)
C064	61(7)	117(8)	70(6)	3(6)	-7(5)	49(6)
C065	90(7)	92(7)	43(5)	6(5)	-6(5)	47(6)

CT1	70(6)	70(6)	48(5)	3(5)	2(5)	49(5)
CT11	330(20)	320(20)	103(10)	71(12)	64(12)	300(20)
CT12	242(17)	185(14)	102(10)	-26(9)	-19(10)	175(14)
CT13	106(10)	155(12)	251(19)	85(13)	55(11)	98(10)
CT2	62(6)	60(6)	42(5)	-3(4)	-5(5)	14(5)
CT21	61(8)	360(20)	52(7)	-31(10)	23(6)	-11(10)
CT22	100(9)	146(12)	167(13)	60(10)	50(9)	65(9)
CT23	66(8)	76(9)	310(20)	-15(11)	26(11)	8(7)
CT3	62(5)	62(5)	46(5)	7(5)	1(5)	35(4)
CT31	81(6)	73(6)	73(6)	8(5)	5(5)	53(5)
CT32	57(6)	91(7)	83(7)	13(6)	7(5)	41(5)
CT33	82(7)	81(7)	72(7)	19(5)	9(6)	42(6)
C11	62(6)	57(6)	31(4)	3(4)	-3(4)	37(5)
C12	46(5)	59(6)	29(4)	6(4)	4(3)	24(4)
C13	54(6)	52(6)	39(5)	4(4)	2(4)	27(5)
C14	59(6)	68(6)	33(5)	5(4)	4(4)	38(5)
C15	56(6)	51(6)	32(4)	-6(4)	0(4)	15(5)
C16	57(6)	44(5)	39(5)	1(4)	7(4)	24(5)
C21	45(5)	47(5)	37(5)	6(4)	-1(4)	21(5)
C22	45(5)	56(6)	49(5)	1(4)	-6(4)	21(5)
C23	50(6)	51(6)	33(4)	6(4)	4(4)	21(5)
C24	41(5)	78(7)	34(5)	6(4)	0(4)	32(5)
C25	50(6)	63(6)	31(4)	3(4)	4(4)	25(5)
C26	55(6)	48(5)	38(5)	2(4)	2(4)	26(5)
A14	58(4)	51(3)	38(3)	0	0	26(3)
C07	44(9)	40(8)	49(8)	1(7)	2(7)	16(7)
CT4	96(12)	38(11)	27(9)	0	0	-17(10)
CT41	192(17)	23(8)	80(11)	25(7)	-51(11)	-35(9)
CT42	55(12)	105(18)	69(14)	0	0	-54(11)
A14A	47(6)	51(6)	35(5)	0	0	26(5)
C07A	50(15)	70(16)	41(13)	-28(12)	-18(12)	50(14)
CT4A	60(20)	60(20)	44(17)	0	0	49(18)
CT4B	80(20)	130(30)	80(30)	50(20)	24(19)	90(20)
CT4C	50(30)	60(20)	6(14)	0	0	38(19)
C071	228(14)	182(13)	44(6)	8(7)	12(7)	178(12)
C072	60(6)	75(7)	50(6)	10(5)	6(4)	40(5)
C073	276(17)	126(10)	45(6)	-3(6)	-12(8)	149(12)
C074	270(20)	226(18)	127(12)	-38(12)	-58(13)	192(18)
C075	350(30)	102(13)	280(30)	-2(14)	170(20)	97(16)
C31	129(11)	88(10)	34(5)	4(6)	5(7)	80(9)
C32	84(10)	56(8)	41(5)	-5(5)	2(6)	-4(7)
A15	41(3)	60(4)	42(3)	0	0	22(3)
C08	39(9)	38(9)	48(9)	7(7)	1(8)	8(8)
A16	93(5)	63(4)	38(3)	0	0	49(4)
C09	88(11)	34(7)	54(9)	3(6)	-9(8)	37(8)
A17	57(4)	103(5)	38(3)	0	0	21(4)
C10	29(8)	104(12)	81(11)	-13(10)	17(7)	21(8)
CT5	67(17)	77(16)	32(10)	0	0	18(14)
CT51	34(10)	73(12)	36(8)	-18(8)	2(8)	14(10)
CT52	30(20)	112(19)	160(30)	0	0	42(16)
CT6	240(40)	46(15)	38(11)	0	0	0(17)
CT61	68(10)	141(15)	45(8)	-4(8)	4(7)	46(10)
CT62	590(70)	210(40)	100(20)	0	0	260(40)
CT7	25(10)	162(15)	44(10)	0	0	23(11)
CT71	48(10)	260(20)	63(10)	31(12)	5(8)	43(13)
CT72	39(13)	160(15)	100(18)	0	0	-13(14)
A15A	48(6)	41(5)	42(5)	0	0	12(5)
C08A	28(14)	43(15)	50(14)	2(11)	0(13)	3(12)
A16A	56(6)	56(6)	39(5)	0	0	31(5)
C09A	51(14)	54(15)	33(12)	10(11)	2(10)	19(12)

Al7A	59(6)	53(6)	53(6)	0	0	29(5)
C41	130(12)	54(7)	38(5)	1(5)	7(6)	37(8)
C42	119(10)	112(9)	28(5)	-4(5)	4(6)	67(8)
C43	51(7)	164(13)	6(4)	8(6)	2(4)	-23(8)
C44	188(15)	68(7)	28(5)	1(5)	6(8)	72(10)
C45	79(10)	210(20)	42(6)	1(9)	2(7)	11(12)
C46	102(10)	75(8)	47(6)	4(6)	13(6)	-14(9)
C081	132(10)	53(6)	49(6)	6(5)	-3(6)	10(6)
C082	63(6)	54(5)	40(5)	-1(4)	1(4)	32(5)
C083	115(8)	64(6)	43(5)	-4(5)	7(5)	20(6)
C084	87(7)	67(7)	99(8)	-3(6)	16(6)	31(6)
C085	93(9)	124(10)	129(10)	36(8)	17(7)	64(8)
C091	83(8)	245(17)	44(7)	0(9)	1(6)	1(9)
C092	97(8)	66(7)	31(5)	3(4)	0(5)	21(6)
C093	112(9)	76(7)	80(7)	7(6)	30(6)	55(7)
C094	115(8)	56(6)	42(5)	0(4)	15(6)	28(6)
C095	159(12)	76(8)	170(13)	-17(8)	-94(10)	64(8)
C101	370(30)	152(12)	40(7)	6(8)	18(10)	174(16)
C102	58(6)	87(7)	61(6)	-2(6)	-8(5)	23(6)
C103	93(8)	110(9)	59(6)	-3(6)	6(6)	40(7)
C104	134(12)	310(20)	149(13)	-110(14)	-54(11)	150(15)
C105	132(12)	80(9)	290(20)	32(11)	84(13)	43(9)

Tab.IX.21.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **26**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen

	x	y	z	U(eq)
H(011)	-386	3524	4932	64
H(01A)	242	2871	4615	99
H(01B)	-54	2788	4304	99
H(01C)	-401	2598	4602	99
H(01D)	576	4218	4415	87
H(01E)	538	3767	4192	87
H(01F)	835	3854	4503	87
H(01G)	-825	3167	4464	99
H(01H)	-471	3358	4169	99
H(01I)	-447	3797	4396	99
H(021)	2870	5614	4922	72
H(02A)	3189	5575	4383	77
H(02B)	3016	6016	4450	77
H(02C)	2808	5658	4156	77
H(02D)	1887	4388	4503	80
H(02E)	2507	4574	4444	80
H(02F)	2160	4657	4194	80
H(02G)	1839	5361	4296	82
H(02H)	2040	5713	4592	82
H(02I)	1605	5084	4609	82
H(031)	1753	2351	4959	67
H(03A)	2421	3643	4628	88
H(03B)	2534	3406	4334	88
H(03C)	2691	3271	4649	88
H(03D)	1093	2621	4412	78
H(03E)	1562	3054	4205	78
H(03F)	1435	3239	4513	78
H(03G)	2104	2242	4522	94
H(03H)	2035	2459	4209	94
H(03I)	1514	2038	4392	94
H(041)	-359	3486	6052	57
H(04A)	-505	2556	6345	77
H(04B)	-200	2653	6655	77
H(04C)	113	2705	6353	77

H(04D)	-288	3865	6584	78
H(04E)	-355	3423	6821	78
H(04F)	-748	3249	6542	78
H(04G)	844	3621	6473	73
H(04H)	584	3652	6780	73
H(04I)	730	4106	6534	73
H(05I)	2920	5623	6051	77
H(05A)	3198	5552	6616	91
H(05B)	2810	5671	6817	91
H(05C)	3076	6021	6526	91
H(05D)	1869	4410	6461	84
H(05E)	2117	4676	6774	84
H(05F)	2469	4556	6545	84
H(05G)	2109	5770	6374	90
H(05H)	1876	5401	6662	90
H(05I)	1653	5149	6343	90
H(06I)	1750	2337	6057	71
H(06A)	1409	2093	6613	105
H(06B)	1907	2463	6824	105
H(06C)	1998	2193	6536	105
H(06D)	2729	3141	6351	96
H(06E)	2636	3381	6650	96
H(06F)	2583	3612	6338	96
H(06G)	1671	3443	6475	89
H(06H)	1666	3172	6785	89
H(06I)	1193	2847	6551	89
HT1A	-555	4240	5082	227
HT1B	5	4737	5193	227
HT1C	-553	4697	5287	227
HT1D	96	4826	5804	175
HT1E	-351	4309	5979	175
HT1F	-520	4689	5805	175
HT1G	-1196	3961	5562	187
HT1H	-1033	3601	5760	187
HT1I	-1119	3497	5412	187
HT2A	3800	5811	5025	249
HT2B	3658	5217	5122	249
HT2C	4226	5726	5212	249
HT2D	4250	5774	5713	163
HT2E	3775	5158	5709	163
HT2F	3724	5589	5911	163
HT2G	4167	6449	5480	195
HT2H	3645	6317	5671	195
HT2I	3624	6342	5319	195
HT3A	1761	1637	5682	83
HT3B	1763	1628	5329	83
HT3C	1371	1091	5508	83
HT3D	559	982	5237	90
HT3E	928	1512	5046	90
HT3F	424	1462	5226	90
HT3G	419	1445	5773	93
HT3H	939	1544	5957	93
HT3I	592	992	5778	93
H(12)	625	2943	5090	55
H(14)	2286	3918	5107	60
H(16)	1310	4603	5081	57
H(22)	664	2942	5888	62
H(24)	2324	3931	5889	60
H(26)	1340	4610	5876	56
HT4A	712	2740	7158	166

HT4B	175	2631	7326	166
HT4C	150	2207	7088	166
HT4D	1017	1868	7393	142
HT4E	1155	2174	7704	142
HT4F	1309	2513	7403	142
HT4G	2461	1590	7044	96
HT4H	2818	2175	7187	96
HT4I	2180	1925	7150	96
HT4J	2972	1503	7495	38
HT4K	2452	1048	7326	38
HT4L	2467	1061	7679	38
H(07I)	-613	1250	6958	142
H(07A)	-15	600	6513	153
H(07B)	-307	618	6216	153
H(07C)	-649	203	6473	153
H(07D)	-730	1222	6210	210
H(07E)	-854	1400	6522	210
H(07F)	-1207	788	6414	210
H(07G)	324	1464	6381	301
H(07H)	183	1773	6628	301
H(07I)	-77	1686	6306	301
H(32)	697	906	7097	93
HT5A	2573	1932	7046	64
HT5B	2403	2265	7261	64
HT5C	2016	1628	7224	64
HT5D	2956	1271	7340	121
HT5E	2357	950	7471	121
HT5F	2864	1222	7689	121
HT6A	7052	5935	7158	105
HT6B	7060	5402	7061	105
HT6C	7556	5865	7242	105
HT6D	7086	4729	7566	325
HT6E	7606	5302	7634	325
HT6F	7434	5113	7300	325
HT7A	2329	4145	7224	164
HT7B	2831	4208	7036	164
HT7C	2872	4717	7206	164
HT7D	2288	3327	7449	153
HT7E	2708	3374	7697	153
HT7F	2856	3391	7355	153
HT5G	4367	1144	7226	96
HT5H	4370	1635	7056	96
HT5I	3824	1171	7201	96
HT5J	4925	2460	7630	96
HT5K	5013	2324	7299	96
HT5L	5173	2076	7571	96
HT7G	4893	6238	7253	115
HT7H	5288	6099	7072	115
HT7I	5532	6633	7269	115
HT7J	6141	6369	7516	77
HT7K	5896	5837	7316	77
HT7L	5872	5786	7668	77
H(42)	5091	3255	7101	98
H(44)	5060	4747	7110	109
H(46)	3726	3388	7103	120
H(08I)	3553	1926	6945	112
H(08A)	4259	3203	6499	102
H(08B)	4303	2884	6220	102
H(08C)	4626	2927	6517	102
H(08D)	4108	1844	6509	105

H(08E)	3857	1912	6207	105
H(08F)	3467	1545	6467	105
H(08G)	2968	2057	6528	133
H(08H)	3260	2286	6218	133
H(08I)	3304	2694	6472	133
H(09I)	6556	4437	6960	192
H(09A)	6700	5061	6459	103
H(09B)	6621	4664	6192	103
H(09C)	6962	4682	6476	103
H(09D)	5306	3985	6520	93
H(09E)	5622	4236	6218	93
H(09F)	5669	4625	6484	93
H(09G)	6360	3668	6561	159
H(09H)	6069	3666	6259	159
H(09I)	5718	3411	6551	159
H(10I)	4057	5078	6951	205
H(10A)	4572	4283	6514	110
H(10B)	4297	4343	6220	110
H(10C)	3928	3975	6485	110
H(10D)	3472	4563	6438	215
H(10E)	3913	4955	6204	215
H(10F)	3820	5197	6502	215
H(10G)	4823	5632	6622	206
H(10H)	4906	5395	6320	206
H(10I)	5103	5268	6625	206

Tab.IX.22.1 Kristalldaten, Angaben zur Messungen der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmungen von **27**.

Kristalldaten	
Formel	$C_{76}H_{117}Al_3O_4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[74]	$P2_1/c$
Z	4
Messtemperatur [K]	193
Dichte ber. $[g/cm^3]$	1,003
a [pm]	2327,5(2)
b [pm]	2320,7(1)
c [pm]	1444,4(1)
α [°]	90
β [°]	94,084(7)
γ [°]	90
V $[10^{-30} m^3]$	7782,0(9)
μ $[10^2 m^{-1}]$	9,1
ungefähre Kristallabmessungen [mm]	0,26 x 0,14 x 0,09
Datensammlung	
Gerät	Stoe IPDS
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$; Graphitmonochromator
Messbereich [°]	$2,48 < 2\theta < 52,62$
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-28 \leq h \leq 28$ $-28 \leq k \leq 28$ $-18 \leq l \leq 17$
symmetrieunabhängige Reflexe	93902
Messwerte	15640

Auswertung	
Programm SHELXTL PLUS REL 4.1, SHELXL-93 ^[75] ; Strukturlösung durch direkte Methoden; Verfeinerung mit vollständiger Matrix und allen unabhängigen Strukturfaktoren.	
Zahl der verfeinerten Parameter	750
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ ($F > 4\sigma(F)$)	0,0621
$wR^2 = \{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$ (alle Daten)	0,1540
Maximale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	0,759
Minimale Restelektronendichte [10^{30} e/m ³]	-0,306

Tab.IX.22.2 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m²) der Atome von **27** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von THF

	X	Y	Z	U(eq)
Al1	1714(1)	5121(1)	4349(1)	45(1)
CT1	1401(2)	5806(2)	4996(2)	59(1)
CT11	1569(2)	5846(2)	6036(2)	72(1)
CT12	1688(2)	6319(2)	4538(3)	86(1)
CT13	748(2)	5885(2)	4857(3)	79(1)
O1	1446(1)	4432(1)	4940(1)	53(1)
CE11	1628(2)	3864(2)	4599(3)	75(1)
CE12	1172(2)	3458(2)	4843(4)	103(2)
CE13	958(3)	3720(2)	5704(4)	123(2)
CE14	1006(2)	4352(2)	5595(3)	79(1)
C01	1355(1)	5000(1)	3072(2)	46(1)
C011	790(1)	4874(2)	3049(2)	57(1)
C012	332(1)	4738(2)	2275(2)	66(1)
C013	325(2)	4081(2)	2121(3)	106(2)
C014	-250(2)	4918(3)	2596(3)	105(2)
C015	417(2)	5031(2)	1367(2)	80(1)
C04	2558(1)	5001(1)	4602(2)	46(1)
C041	2733(1)	4886(1)	5490(2)	53(1)
C042	3311(1)	4765(2)	5997(2)	58(1)
C043	3813(1)	5066(2)	5586(2)	64(1)
C044	3290(2)	4980(2)	7008(2)	98(2)
C045	3419(2)	4115(2)	5979(4)	102(2)
Al2	3215(1)	6353(1)	1038(1)	46(1)
CT2	3719(2)	6309(2)	-37(2)	61(1)
CT21	4312(2)	6574(2)	168(3)	80(1)
CT22	3799(2)	5658(2)	-210(3)	99(2)
CT23	3461(2)	6567(2)	-941(2)	88(1)
O2	3105(1)	7159(1)	1304(1)	56(1)
CE21	2755(2)	7319(2)	2066(3)	77(1)
CE22	2576(2)	7925(2)	1852(3)	95(1)
CE23	3063(2)	8166(2)	1365(4)	97(1)
CE24	3260(2)	7678(2)	809(3)	85(1)
C02	2406(1)	6114(1)	716(2)	53(1)
C021	2105(2)	6449(2)	99(3)	76(1)
C022	1522(2)	6402(2)	-420(4)	112(2)
C023	1362(3)	6927(2)	-863(5)	175(3)
C024	1118(2)	6004(2)	-100(4)	108(2)
C025	1656(3)	6025(4)	-1405(5)	213(4)
C05	3610(1)	6105(1)	2236(2)	44(1)
C051	4030(1)	6456(1)	2591(2)	48(1)
C052	4466(1)	6414(1)	3425(2)	50(1)
C053	4674(2)	5805(1)	3632(2)	63(1)
C054	4981(2)	6788(2)	3258(3)	94(1)

C055	4180(2)	6643(2)	4281(3)	85(1)
Al3	3019(1)	3528(1)	1317(1)	53(1)
CT3	2771(2)	2767(2)	1825(3)	82(1)
CT31	2404(2)	2397(2)	1152(4)	108(2)
CT32	3256(2)	2393(2)	2252(4)	127(2)
CT33	2404(3)	2937(2)	2619(4)	144(2)
O3	3489(1)	3379(1)	299(2)	79(1)
CE31	3700(2)	2848(2)	-86(4)	123(2)
CE32	4179(3)	3021(4)	-611(6)	170(4)
CE33	4058(3)	3612(4)	-912(4)	160(3)
CE34	3715(2)	3870(3)	-178(3)	110(2)
C03	2380(1)	3957(1)	644(2)	51(1)
C031	2164(1)	3723(2)	-164(2)	63(1)
C032	1665(2)	3884(2)	-864(3)	76(1)
C033	1202(2)	4234(2)	-465(3)	89(1)
C034	1399(2)	3339(2)	-1260(4)	146(3)
C035	1909(3)	4207(3)	-1652(3)	158(3)
C06	3586(1)	3945(1)	2167(2)	49(1)
C061	4117(1)	3710(1)	2257(2)	55(1)
C062	4676(1)	3879(1)	2798(2)	59(1)
C063	4585(2)	4129(2)	3755(2)	65(1)
C064	4992(2)	4337(2)	2240(3)	78(1)
C065	5070(2)	3358(2)	2898(3)	86(1)
C11	1684(1)	5020(1)	2223(2)	43(1)
C12	1869(1)	5541(1)	1864(2)	46(1)
C13	2188(1)	5557(1)	1078(2)	46(1)
C14	2338(1)	5039(1)	679(2)	49(1)
C15	2172(1)	4510(1)	1030(2)	44(1)
C16	1851(1)	4510(1)	1808(2)	46(1)
C21	2951(1)	5013(1)	3825(2)	42(1)
C22	3118(1)	5532(1)	3437(2)	43(1)
C23	3452(1)	5549(1)	2672(2)	42(1)
C24	3599(1)	5023(1)	2275(2)	45(1)
C25	3439(1)	4497(1)	2637(2)	43(1)
C26	3110(1)	4500(1)	3407(2)	45(1)
OE1	-44(7)	1988(6)	2202(9)	406(6)
CE1	-561(9)	1826(8)	2702(15)	413(11)
CE2	-803(8)	2357(9)	3105(14)	402(10)
CE3	-146(7)	2627(6)	3277(10)	296(6)
CE4	217(7)	2566(8)	2475(13)	353(8)

Tab.IX.22.3 Vollständige Liste der Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Atome (außer Wasserstoff) von **27**. CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von THF

Bindungslänge			
Al1-O1	193,5(2)	C011-C012	152,0(4)
Al1-C01	199,0(3)	C012-C015	150,3(5)
Al1-C04	199,3(3)	C012-C014	152,2(5)
Al1-CT1	200,8(3)	C012-C013	154,1(6)
CT1-CT11	152,8(5)	C04-C041	134,3(4)
CT1-CT13	153,0(5)	C04-C21	149,7(4)
CT1-CT12	153,8(5)	C041-C042	151,2(4)
O1-CE14	145,5(4)	C042-C043	151,8(4)
O1-CE11	147,9(4)	C042-C045	153,1(5)
CE11-CE12	148,1(5)	C042-C044	154,6(5)
CE12-CE13	150,1(7)	Al2-O2	193,0(2)
CE13-CE14	148,1(6)	Al2-C05	198,6(3)
C01-C011	134,5(4)	Al2-C02	198,7(3)
C01-C11	149,2(4)	Al2-CT2	201,4(3)

CT2-CT21	152,1(5)	CE33-CE34	149,7(7)
CT2-CT23	152,0(5)	C03-C031	135,1(4)
CT2-CT22	154,6(5)	C03-C15	149,3(4)
O2-CE24	145,9(4)	C031-C032	153,0(5)
O2-CE21	146,3(4)	C032-C033	149,7(5)
CE21-CE22	149,2(5)	C032-C034	150,3(6)
CE22-CE23	148,5(6)	C032-C035	150,9(6)
CE23-CE24	148,0(6)	C06-C061	135,0(4)
C02-C021	134,1(4)	C06-C25	150,0(4)
C02-C13	149,6(4)	C061-C062	151,9(4)
C021-C022	150,7(5)	C062-C065	151,9(5)
C022-C023	141,4(6)	C062-C063	152,7(4)
C022-C024	141,8(6)	C062-C064	155,1(5)
C022-C025	171,8(9)	C11-C16	139,5(4)
C05-C051	134,7(4)	C11-C12	139,5(4)
C05-C23	149,2(4)	C12-C13	140,2(4)
C051-C052	152,2(4)	C13-C14	138,8(4)
C052-C054	151,2(5)	C14-C15	139,4(4)
C052-C053	151,8(4)	C15-C16	139,3(4)
C052-C055	154,0(5)	C21-C22	139,6(4)
Al3-O3	192,5(3)	C21-C26	139,7(4)
Al3-C03	198,6(3)	C22-C23	139,6(4)
Al3-C06	198,7(3)	C23-C24	140,1(4)
Al3-CT3	201,3(4)	C24-C25	139,0(4)
CT3-CT31	151,4(5)	C25-C26	139,4(4)
CT3-CT32	152,0(6)	OE1-CE1	149(2)
CT3-CT33	153,0(7)	OE1-CE4	151(1)
O3-CE34	145,0(6)	CE1-CE2	149(2)
O3-CE31	145,1(5)	CE2-CE3	165(1)
CE31-CE32	144,9(8)	CE3-CE4	148(1)
CE32-CE33	146(1)		

Bindungswinkel

O1-Al1-C01	99,5(1)	C014-C012-C013	108,4(4)
O1-Al1-C04	98,5(1)	C041-C04-C21	124,1(3)
C01-Al1-C04	119,6(1)	C041-C04-Al1	115,4(2)
O1-Al1-CT1	108,0(1)	C21-C04-Al1	120,3(2)
C01-Al1-CT1	113,5(1)	C04-C041-C042	134,2(3)
C04-Al1-CT1	114,26(3)	C041-C042-C043	114,1(3)
CT11-CT1-CT13	107,7(3)	C041-C042-C045	108,4(3)
CT11-CT1-CT12	106,7(3)	C043-C042-C045	108,4(3)
CT13-CT1-CT12	108,0(3)	C041-C042-C044	108,1(3)
CT11-CT1-Al1	115,4(2)	C043-C042-C044	107,3(3)
CT13-CT1-Al1	115,1(2)	C045-C042-C044	110,5(3)
CT12-CT1-Al1	103,3(2)	O2-Al2-C05	99,6(1)
CE14-O1-CE11	109,6(3)	O2-Al2-C02	100,4(1)
CE14-O1-Al1	130,9(2)	C05-Al2-C02	119,6(1)
CE11-O1-Al1	118,6(2)	O2-Al2-CT2	107,1(1)
O1-CE11-CE12	105,1(3)	C05-Al2-CT2	113,5(1)
CE11-CE12-CE13	103,0(4)	C02-Al2-CT2	113,5(1)
CE12-CE13-CE14	106,4(4)	CT21-CT2-CT23	107,9(3)
O1-CE14-CE13	104,9(3)	CT21-CT2-CT22	107,9(3)
C011-C01-C11	123,0(3)	CT23-CT2-CT22	106,9(3)
C011-C01-Al1	113,5(2)	CT21-CT2-Al2	113,6(2)
C11-C01-Al1	123,5(2)	CT23-CT2-Al2	115,2(3)
C01-C011-C012	134,1(3)	CT22-CT2-Al2	104,9(2)
C015-C012-C011	114,8(3)	CE24-O2-CE21	109,2(3)
C015-C012-C014	108,5(3)	CE24-O2-Al2	131,4(2)
C011-C012-C014	108,2(3)	CE21-O2-Al2	119,0(2)
C015-C012-C013	108,8(3)	O2-CE21-CE22	104,3(3)
C011-C012-C013	108,1(3)	CE23-CE22-CE21	103,9(4)

CE24-CE23-CE22	104,2(3)	C033-C032-C034	108,4(4)
O2-CE24-CE23	105,6(3)	C033-C032-C035	109,9(4)
C021-C02-C13	123,9(3)	C034-C032-C035	107,4(5)
C021-C02-Al2	115,8(2)	C033-C032-C031	114,2(3)
C13-C02-Al2	120,0(2)	C034-C032-C031	108,6(4)
C02-C021-C022	134,3(3)	C035-C032-C031	108,1(4)
C023-C022-C024	123,3(5)	C061-C06-C25	122,5(3)
C023-C022-C021	111,2(4)	C061-C06-Al3	115,2(2)
C024-C022-C021	118,7(4)	C25-C06-Al3	122,2(2)
C023-C022-C025	97,0(5)	C06-C061-C062	133,7(3)
C024-C022-C025	95,9(5)	C065-C062-C061	109,4(3)
C021-C022-C025	103,7(5)	C065-C062-C063	109,8(3)
C051-C05-C23	123,8(3)	C061-C062-C063	113,3(3)
C051-C05-Al2	115,7(2)	C065-C062-C064	106,8(3)
C23-C05-Al2	120,4(2)	C061-C062-C064	109,2(3)
C05-C051-C052	133,5(3)	C063-C062-C064	108,1(3)
C054-C052-C053	108,7(3)	C16-C11-C12	118,3(3)
C054-C052-C051	109,2(3)	C16-C11-C01	120,2(3)
C053-C052-C051	113,6(3)	C12-C11-C01	121,4(3)
C054-C052-C055	108,8(3)	C11-C12-C13	121,3(3)
C053-C052-C055	108,3(3)	C14-C13-C12	118,4(3)
C051-C052-C055	108,1(3)	C14-C13-C02	120,1(3)
O3-Al3-C03	99,3(1)	C12-C13-C02	121,3(3)
O3-Al3-C06	99,9(1)	C13-C14-C15	122,0(3)
C03-Al3-C06	119,9(1)	C16-C15-C14	118,1(3)
O3-Al3-CT3	108,2(2)	C16-C15-C03	120,6(3)
C03-Al3-CT3	113,1(2)	C14-C15-C03	121,1(3)
C06-Al3-CT3	113,4(2)	C15-C16-C11	121,9(3)
CT31-CT3-CT32	107,7(4)	C22-C21-C26	118,1(2)
CT31-CT3-CT33	108,0(4)	C22-C21-C04	121,3(3)
CT32-CT3-CT33	106,3(5)	C26-C21-C04	120,3(3)
CT31-CT3-Al3	115,3(3)	C23-C22-C21	121,9(3)
CT32-CT3-Al3	115,1(3)	C22-C23-C24	117,7(3)
CT33-CT3-Al3	103,7(3)	C22-C23-C05	121,7(3)
CE34-O3-CE31	109,9(4)	C24-C23-C05	120,3(2)
CE34-O3-Al3	117,8(2)	C25-C24-C23	122,1(3)
CE31-O3-Al3	132,2(3)	C24-C25-C26	118,2(3)
CE32-CE31-O3	105,1(5)	C24-C25-C06	120,3(3)
CE31-CE32-CE33	106,1(5)	C26-C25-C06	121,4(3)
CE32-CE33-CE34	105,3(5)	C25-C26-C21	121,8(3)
O3-CE34-CE33	104,7(5)	CE1-OE1-CE4	114(1)
C031-C03-C15	123,8(3)	OE1-CE1-CE2	108(1)
C031-C03-Al3	116,2(2)	CE1-CE2-CE3	90(1)
C15-C03-Al3	119,9(2)	CE4-CE3-CE2	114(1)
C03-C031-C032	133,7(3)	CE3-CE4-OE1	92(1)

Tab.IX.22.4 Anisotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) für die Atome von **27** (außer Wasserstoff). CT = C-Atome der *tert*-Butylgruppen; CE = C-Atome von THF

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al1	39(1)	55(1)	40(1)	0(1)	6(1)	0(1)
CT1	55(2)	65(2)	56(2)	-8(2)	3(2)	1(2)
CT11	70(2)	86(3)	61(2)	-22(2)	7(2)	-4(2)
CT12	110(3)	66(2)	82(3)	-1(2)	17(3)	2(2)
CT13	70(3)	91(3)	75(3)	-14(2)	5(2)	26(2)
O1	50(1)	61(1)	50(1)	4(1)	13(1)	-3(1)
CE11	86(3)	59(2)	82(3)	1(2)	19(2)	4(2)
CE12	107(4)	73(3)	127(4)	16(3)	-9(3)	-20(3)
CE13	127(4)	106(4)	143(5)	26(4)	50(4)	-28(3)
CE14	70(3)	91(3)	80(3)	21(2)	37(2)	-3(2)
C01	41(2)	54(2)	44(2)	2(1)	5(1)	1(1)

C011	44(2)	84(2)	43(2)	0(2)	6(1)	-5(2)
C012	41(2)	105(3)	51(2)	3(2)	-1(2)	-5(2)
C013	98(4)	115(4)	100(3)	0(3)	-36(3)	-27(3)
C014	42(2)	210(6)	63(2)	6(3)	5(2)	-5(3)
C015	51(2)	136(4)	52(2)	5(2)	-2(2)	-2(2)
C04	44(2)	53(2)	43(2)	0(1)	7(1)	-3(1)
C041	41(2)	73(2)	47(2)	5(2)	7(1)	-3(2)
C042	47(2)	79(2)	47(2)	10(2)	0(2)	-4(2)
C043	47(2)	86(2)	57(2)	5(2)	-2(2)	-5(2)
C044	65(2)	180(5)	48(2)	9(3)	-1(2)	-10(3)
C045	73(3)	78(3)	150(4)	33(3)	-30(3)	-4(2)
Al2	48(1)	50(1)	41(1)	6(1)	5(1)	-3(1)
CT2	59(2)	81(2)	45(2)	4(2)	7(2)	-10(2)
CT21	63(2)	115(3)	64(2)	1(2)	19(2)	-8(2)
CT22	123(4)	89(3)	92(3)	-9(2)	61(3)	-4(3)
CT23	83(3)	132(4)	49(2)	12(2)	6(2)	-9(3)
O2	65(1)	50(1)	53(1)	10(1)	8(1)	-1(1)
CE21	90(3)	77(3)	65(2)	-2(2)	22(2)	15(2)
CE22	107(4)	73(3)	107(3)	-4(2)	11(3)	22(3)
CE23	110(4)	61(2)	118(4)	7(2)	-1(3)	3(2)
CE24	113(3)	49(2)	96(3)	17(2)	18(3)	-12(2)
C02	55(2)	57(2)	47(2)	6(2)	3(2)	-3(2)
C021	62(2)	83(3)	81(3)	37(2)	-16(2)	-18(2)
C022	82(3)	109(3)	136(4)	73(3)	-51(3)	-36(3)
C023	128(5)	114(4)	264(8)	87(5)	-113(5)	-28(4)
C024	78(3)	113(4)	125(4)	40(3)	-41(3)	-20(3)
C025	154(7)	377(13)	105(5)	-40(7)	-13(5)	-82(8)
C05	43(2)	48(2)	43(2)	1(1)	8(1)	2(1)
C051	52(2)	47(2)	46(2)	3(1)	6(1)	0(1)
C052	47(2)	50(2)	51(2)	-3(2)	1(1)	-3(1)
C053	60(2)	58(2)	68(2)	-2(2)	-14(2)	4(2)
C054	78(3)	103(3)	96(3)	31(3)	-24(2)	-34(2)
C055	90(3)	99(3)	62(2)	-22(2)	-12(2)	29(2)
Al3	52(1)	50(1)	56(1)	-10(1)	-3(1)	3(1)
CT3	88(3)	53(2)	101(3)	-7(2)	-25(3)	-6(2)
CT31	103(3)	70(3)	143(4)	2(3)	-41(3)	-24(2)
CT32	140(5)	67(3)	164(5)	22(3)	-64(4)	-11(3)
CT33	209(7)	87(4)	143(5)	11(3)	61(5)	-47(4)
O3	68(2)	97(2)	72(2)	-35(2)	9(1)	13(2)
CE31	109(4)	142(4)	116(4)	-68(4)	2(3)	52(3)
CE32	76(4)	241(9)	196(8)	-116(7)	36(5)	6(5)
CE33	98(4)	284(10)	103(4)	19(6)	47(4)	31(6)
CE34	103(4)	153(5)	79(3)	-12(3)	38(3)	-2(3)
C03	47(2)	59(2)	48(2)	-5(2)	6(2)	0(2)
C031	54(2)	74(2)	58(2)	-14(2)	-2(2)	9(2)
C032	70(2)	92(3)	62(2)	-20(2)	-12(2)	16(2)
C033	71(3)	115(3)	78(3)	-21(2)	-24(2)	25(2)
C034	118(4)	127(4)	181(6)	-86(4)	-76(4)	32(3)
C035	110(4)	290(9)	70(3)	51(4)	-9(3)	13(5)
C06	54(2)	45(2)	49(2)	-1(1)	2(2)	1(1)
C061	55(2)	53(2)	56(2)	-10(2)	-4(2)	5(2)
C062	52(2)	61(2)	62(2)	-14(2)	-4(2)	9(2)
C063	54(2)	85(2)	54(2)	-14(2)	-5(2)	2(2)
C064	64(2)	97(3)	74(3)	-14(2)	4(2)	-7(2)
C065	63(2)	87(3)	104(3)	-20(2)	-11(2)	19(2)
C11	37(2)	52(2)	40(2)	0(1)	1(1)	0(1)
C12	45(2)	50(2)	44(2)	-2(1)	-3(1)	3(1)
C13	42(2)	54(2)	40(2)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C14	42(2)	64(2)	40(2)	2(2)	3(1)	1(2)
C15	41(2)	51(2)	41(2)	-3(1)	1(1)	2(1)

C16	42(2)	51(2)	44(2)	3(1)	-1(1)	-2(1)
C21	35(1)	52(2)	40(2)	2(1)	2(1)	-1(1)
C22	42(2)	45(2)	43(2)	-3(1)	4(1)	3(1)
C23	41(2)	46(2)	37(2)	4(1)	0(1)	0(1)
C24	42(2)	52(2)	41(2)	1(1)	5(1)	3(1)
C25	39(2)	45(2)	43(2)	-2(1)	0(1)	1(1)
C26	42(2)	47(2)	45(2)	2(1)	1(1)	-6(1)

Tab.IX.22.5 Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (10^{-22} m^2) der Wasserstoffatome von **27**. HT = H-Atome der *tert*-Butylgruppen; HE = H-Atome von THF

	x	y	z	U(eq)
HT1A	1980	5817	6141	87
HT1B	1390	5537	6352	87
HT1C	1442	6208	6269	87
HT1D	1588	6670	4842	103
HT1E	1556	6338	3894	103
HT1F	2098	6270	4594	103
HT1G	559	5573	5148	95
HT1H	633	5889	4205	95
HT1I	641	6244	5129	95
HE1A	1994	3755	4894	90
HE1B	1658	3873	3939	90
HE1C	1327	3079	4964	124
HE1D	870	3434	4356	124
HE1E	1188	3593	6244	148
HE1F	565	3612	5769	148
HE1G	645	4514	5356	95
HE1H	1118	4532	6178	95
H01I	644	4867	3653	68
H01A	36	3985	1638	128
H01B	240	3890	2685	128
H01C	695	3957	1943	128
H01D	-249	5324	2718	126
H01E	-323	4712	3153	126
H01F	-547	4829	2121	126
H01G	418	5441	1454	96
H01H	108	4927	922	96
H01I	777	4912	1145	96
H04I	2421	4878	5891	64
H04A	3839	4941	4957	76
H04B	4164	4973	5945	76
H04C	3753	5475	5596	76
H04D	3248	5391	7009	118
H04E	3640	4875	7358	118
H04F	2969	4807	7283	118
H04G	3103	3917	6232	123
H04H	3769	4027	6344	123
H04I	3452	3992	5351	123
HT2A	4542	6509	-349	96
HT2B	4496	6398	714	96
HT2C	4274	6980	268	96
HT2D	4018	5604	-742	118
HT2E	3429	5478	-319	118
HT2F	4001	5486	324	118
HT2G	3419	6975	-870	105
HT2H	3090	6397	-1096	105
HT2I	3710	6490	-1428	105
HE2A	2976	7297	2652	92
HE2B	2426	7072	2083	92

HE2C	2225	7935	1461	114
HE2D	2522	8136	2411	114
HE2E	2938	8482	973	116
HE2F	3366	8296	1802	116
HE2G	3073	7684	195	102
HE2H	3669	7696	762	102
H02I	2306	6795	-43	91
H02A	1070	6855	-1352	210
H02B	1693	7095	-1119	210
H02C	1216	7187	-419	210
H02D	1008	6122	499	129
H02E	1289	5628	-55	129
H02F	783	5994	-528	129
H02G	1318	6026	-1826	256
H02H	1758	5635	-1243	256
H02I	1969	6203	-1697	256
H05I	4062	6806	2245	58
H05A	4356	5570	3790	76
H05B	4961	5811	4144	76
H05C	4838	5648	3095	76
H05D	5180	6631	2756	113
H05E	5236	6799	3810	113
H05F	4852	7172	3102	113
H05G	4040	7027	4159	101
H05H	4457	6649	4806	101
H05I	3864	6397	4412	101
HT3A	2623	2293	638	129
HT3B	2068	2608	929	129
HT3C	2290	2054	1462	129
HT3D	3097	2054	2515	153
HT3E	3471	2606	2729	153
HT3F	3505	2283	1781	153
HT3G	2062	3130	2371	173
HT3H	2620	3190	3037	173
HT3I	2298	2597	2946	173
HE3A	3825	2585	400	147
HE3B	3405	2666	-482	147
HE3C	4209	2773	-1137	204
HE3D	4533	3003	-230	204
HE3E	3842	3617	-1503	192
HE3F	4410	3822	-963	192
HE3G	3955	4102	242	132
HE3H	3408	4104	-450	132
H03I	2366	3384	-336	75
H03A	1081	4048	82	107
H03B	880	4269	-914	107
H03C	1349	4611	-306	107
H03D	1691	3104	-1506	176
H03E	1111	3433	-1746	176
H03F	1223	3131	-779	176
H03G	2039	4580	-1439	189
H03H	1617	4252	-2150	189
H03I	2228	3996	-1869	189
H06I	4150	3362	1905	66
H06A	4378	4486	3685	77
H06B	4952	4197	4082	77
H06C	4368	3862	4098	77
H06D	5045	4192	1630	94
H06E	5360	4420	2553	94
H06F	4765	4683	2192	94

H06G	4888	3061	3237	103
H06H	5426	3466	3226	103
H06I	5144	3216	2293	103
H12	1775	5895	2162	56
H14	2562	5046	147	58
H16	1742	4148	2066	55
H22	3001	5888	3705	52
H24	3817	5027	1736	54
H26	2990	4139	3657	54

X Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Eisch, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Kapitel 6, Vol. 1, Pergamon Press Ltd. **1982**
- [2] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verl., Stuttgart **1993**
- [3] K. Ziegler, H.–G. gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955** 67, 424
- [4] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 721
- [5] K. Ziegler, H.–G. gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 1
- [6] (a) G. Wilke, H. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 618, 267; (b) G. Wilke, H. Müller, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 444; (C) G. Wilke, H. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 222
- [7] J. J. Eisch, M. W. Foxton, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3520
- [8] (a) J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 88, 2213; (b) J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2165
- [9] J. J. Eisch, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Ed. G. Wilkenson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Vol. 1, Pergamon, Oxford, **1982**, 555
- [10] J. J. *Comprehensive Organic Synthesis* (Ed. B. M. Trost, I. Fleming) Vol. 8, Pergamon, Oxford, **1991**, 733
- [11] (a) E. Winterfeld, *Synthesis*, **1975**, 617; (b) K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 5001
- [12] I. Marek, J.–F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241
- [13] I. Marek, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2887
- [14] L. Aufauvre, P. Knochel, I. Marek, *Chem. Commun.* **1999**, 2207
- [15] M. Layh, W. Uhl, *Polyhydron* **1990**, 9, 277
- [16] W. Uhl, M. Layh, *Z. Allg. Chem.* **1994**, 620, 756
- [17] Weitere Beispiele für chelatisierende Lewis-Säuren: (a) O. Said, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics* **1998**, 17, 1128; (b) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, E. Schmidt, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **1997**, 16, 4759; (c) M. Tschinkl, J. D. Hoefelmeyer, T. M. Cocker, R. E. Bachmann, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2000**, 19, 1826; (d) M. Tschinkl, T. M. Cocker, R. E. Bachmann, R. E. Taylor, F. P. Gabbaï, *J.*

- Organomet. Chem.* **2000**, 604, 132; (e) V. Sharma M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7931; (f) O. Said, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics* **1996**, 15, 2345; (g) F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, D. Schichl, *Organometallics* **1996**, 15, 4119; (h) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbaï, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **1999**, 18, 1747; (i) T. Ooi, M. Takahashi, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11307; (j) H. Martin, H. Bretinger, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 615; (k) M. R. Ort, E. H. Mottus, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 47; (l) I. A. Tikhonova, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Strchkov, A. N. Gavrilova, L. N. Saitkulova, E. S. Shubina, L. M. Epstein, G. G. Furin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 508, 271; (m) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1420; (n) S. Jacobson, R. Pizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11216; (o) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 319; (p) R. Köster, G. Seidel, K. Wagner, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 305; (q) R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1997**, 16, 5716; (r) L. Jia, X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, 13, 3755; (s) K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, 17, 3557
- [18] W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921
- [19] W. Uhl, F. Hannemann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 18
- [20] G. D. Stucky, A. M. McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1941
- [21] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *Organometallics* **1993**, 12, 4979
- [22] B. Tecle, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2335
- [23] A. Almenningen, L. Fernholt, A. Haalad, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 12, 4979
- [24] W. Fries, W. Schwarz, H. –D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 373
- [25] P. N. V. P. Kumer, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 125

- [26] N. Wiberg, Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101, Aufl. W. de Gruyter, Berlin, New York **1995**
- [27] J. Diéz. M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1971**, 10, 380
- [28] (a) W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1477; (b) W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 406
- [29] W. Uhl, F. Breher, J. Grunenberg, A. Lützen, W. Saak, *Organometallics* **2000**, 19, 4536
- [30] W. Uhl, F. Breher, A. Mbonimana, J. Gauss, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3059
- [31] W. Uhl, F. Breher, B. Neumüller, A. Lützen, W. Saak, J. grünenberg, *Organometallics* **2001**, 20, 5478; A. Stasch, M. Ferbinteanu, J. Prust, W. Zheng, F. Cimpoesu, H. W. Roesky, J. Magull, H. –G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5441; A. Stasch, H. W. Roesky, P. von Ragué Schleyer, J. Magull, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5507
- [32] Reviews: W. Uhl, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1; W. Uhl, Carbaalanes – A New Class of Compounds Containing Clusters of Aluminium and Carbon Atoms; *Inorganic Chemistry Highlights* (Ed.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 229
- [33] W. Uhl, L. Cuypers, G. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 627, 607
- [34] W. Uhl, L. Cuypers, G. Geiseler, K. Harms, W. Massa, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1001
- [35] W. Uhl, L. Cuypers, B. Neumüller, F. Weller, *Organometallics* **2002**, 21, 2365
- [36] Review. W. Zheng, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2787
- [37] W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, R. Koch, M. Matar, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, eingereicht
- [38] E. Er, *Diplomarbeit*, Marburg, **2004**
- [39] G. E. Coates, R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2519
- [40] B. Werner, T. Kräuter, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, 15, 3746

- [41] J. R. Jennings, K. Wade, *J. Chem. Soc. (A)*. **1967**, 1222
- [42] W. Kuran, S. Pasynkiewics, A. Salek, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 199
- [43] (a) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 739. (b) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1246
- [44] J. D. Fischer, M. –Y. Wie, R. Willet, P. Shapiro *J. Organometallics* **1994**, 13, 3324
- [45] K. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Boleslawski, **1967**, 10, 393
- [46] L. C. Brousseau, D. Williams, J. O’Keeffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6292
- [47] R. Ehrlich, A. R. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 674
- [48] W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 823
- [49] G. E. Coates, R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.* **1963**, 229
- [50] J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 664
- [51] (a) J. Blank, H. –D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C4. (b) J. Blank, *Dissertation*. Universität Stuttgart
- [52] J. R. Jennings, J. E. Lioyd, K. Wade, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5083
- [53] S. K. Seale, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 27
- [54] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6906
- [55] J. A. Jensen, *J. Organomet.* **1993**, 456, 161
- [56] F. Weller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3935
- [57] W. Zheng, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2787
- [58] W. Uhl, *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**, 163, 1-32
- [59] F. Breher, *Diplomarbeit*, Oldenburg, **1998**
- [60] W. Uhl, F. Brehr, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 608, 54-59
- [61] M. Matar, *Diplomarbeit*, Marburg, **2001**
- [62] W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 110-115
- [63] M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 697
- [64] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* 2nd Ed., Pergamon Press, New York **1981**
- [65] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th Ed., 1952-, Vol. III/4, Thieme Verlag, Stuttgart **1970**

- [66] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 570, 37
- [67] J. Molter, *Dissertation*, **2000**
- [68] W. Uhl, J. Wagner, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 25
- [69] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 226
- [70] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 579, 75-86
- [71] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1113
- [72] W. L. Collier, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1367
- [73] H. E. Zimmerman, J. A. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3246
- [74] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Space Group Symmetry*, Vol. A, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1989**
- [75] SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instrument, Inc., **1989**; G. M. Göttingen, **1993**; SHELXL-97, *Program for Refinement of Structures*, Universität Göttingen, **1997**